X
628

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович**, акад. **А. Г. Бетехтин**, акад. **С. А. Векшинский**, акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **А. Л. Курсанов**, акад. **С. А. Лебедев**, акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский**, акад. **Л. И. Седов**, акад. **И. М. Страхов**, акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

25-й ГОД ИЗДАНИЯ

1957 г.

Том 116

СЕНТЯБРЬ — ОКТЯБРЬ

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
МОСКВА

Digitized by the Internet Archive
in 2023

https://archive.org/details/rossiiskaya-akademiya-nauk-doklady_1957_116_1

1 сентября

ДОКЛАДЫ

АКАДЕМИИ НАУК СССР

ВЫХОДЯТ ТРИ РАЗА В МЕСЯЦ

Редакционная коллегия: акад. **Л. А. Арцимович**, акад. **А. Г. Бетехтин**, акад. **С. А. Векшинский**, акад. **А. Н. Колмогоров** (зам. главного редактора), акад. **А. Л. Курсанов**, акад. **С. А. Лебедев**, акад. **А. И. Опарин** (главный редактор), акад. **Е. Н. Павловский**, акад. **Л. И. Седов**, акад. **Н. М. Страхов**, акад. **А. Н. Фрумкин** (зам. главного редактора)

25-й ГОД ИЗДАНИЯ

1957

ТОМ 116, № 1

СОДЕРЖАНИЕ

Стр.

МАТЕМАТИКА

Р. В. Гамкрелидзе. К теории оптимальных процессов в линейных системах . . . 9
Л. А. Дикий. Новый способ приближенного вычисления собственных чисел задачи Штурма — Лиувилля . . . 12
В. А. Диткин. К теории операторного исчисления . . . 15
С. Л. Каменомостская. Об одной задаче теории фильтрации . . . 18
А. А. Козманова. Вывод уравнения обратной задачи теории ньютонова потенциала . . . 21
А. И. Мальцев. О производных операциях и предикатах . . . 24

ГИДРАВЛИКА

С. Н. Бузинов. К вопросу об определении остаточной нефтенасыщенности . . . 28

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Ю. М. Либерман. К вопросу о типе уравнений теории пластичности . . . 32
Х. М. Муштари. Об обратных краевых задачах нелинейной теории пологих оболочек . . . 35

АСТРОНОМИЯ

К. Ф. Огородников. Теорема Пуанкаре о верхней границе угловой скорости вращения для звездных систем . . . 38

ФИЗИКА

И. Н. Бакулина и Н. И. Ионов. Определение энергии электронного сродства атомов серы методом поверхностной ионизации . . . 41
В. В. Соболев. Диффузия излучения в полубесконечной среде . . . 45

БИОФИЗИКА

И. М. Васильев. О коррелятивных изменениях в растениях под влиянием рентгеновских лучей . . . 49
Т. В. Крестинская. Анализ лучевого повреждения роговицы глаза . . . 52

Стр.

Г. Н. Раугиан и Н. В. Лобанова. Соотношение цветовых пространств нормального и аномального трихроматов 56

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Н. Гриднев и В. И. Трефилов. О связи параметров кристаллической решетки аустенита с температурой начала мартенситного превращения в сплавах железа с углеродом 60
Ю. П. Никитин и О. А. Есин. Ток обмена между жидким металлом и шлаком . 63
И. А. Одинг. Интерпретация общего уравнения ползучести металлов . . . 66

ХИМИЯ

Ю. А. Арбузов и Т. А. Пиша. Реакции диеновых углеводородов с нитрозосоединениями. Присоединение пентадиена-1,3 к нитробензолу 71
Е. В. Барелко, Л. И. Карташева и М. А. Проскурнин. О природе нерастворимого продукта, образующегося при радиолитическом окислении бензола в воде 74
Б. И. Брук и Г. И. Николаев. О возможности применения трития для радиографического исследования распределения водорода в титане и цирконии 78
В. М. Грязнов и В. Д. Ягодовский. Спектроскопическое изучение перераспределения водорода в 1,3-циклогексадиене на пленках палладия 81
Б. А. Казанский и Х. Д. Георгиев. Дезалкилирование алкилароматических углеводородов и их производных в присутствии алюмосиликатного катализатора 85
М. Я. Крафт и Е. Н. Сытина. О природе самопроизвольного изменения вязкости растворов сальварсана 89
А. Н. Несмеянов и М. И. Рыбинская. Синтез 2-замещенных солей дегидрохинолизиния 93
В. В. Урусов. Термографическое исследование процесса дегидратации ортоборной кислоты 97
Я. Т. Эйдус и М. Б. Ордян. О метилировании циклопентена метиленовыми радикалами, образующимися контактным восстановлением окиси углерода водородом 101

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. А. Блох и А. Г. Ярошевич. О взаимодействии сажи с серой в процессе вулканизации каучука 105
Г. Л. Натансон. Критические условия инерционного осаждения аэрозолей при вязком обтекании цилиндра и шара 109
С. А. Никитина и А. Б. Таубман. О роли кинетики адсорбции в явлениях смачивания частиц пыли каплями растворов поверхностно-активных веществ 113
И. В. Рожков. О зависимости окисляемости углеводородов в жидкой фазе от их строения 117
А. Л. Сейфер. Анодная поляризуемость в нейтральных электролитах сплавов Al со щелочно-земельными элементами 120

ГЕОЛОГИЯ

С. А. Архипов. К стратиграфии четвертичных отложений Приенисейской части Западно-Сибирской низменности (бассейн среднего течения р. Енисея) 123
З. А. Журавлева. О возрасте подкрасноцветной свиты нижнего кембрия рр. Олекмы и Лены 126
Г. Я. Крымгольц и Н. Н. Тазихин. Новые материалы к стратиграфии юрских отложений Вилюйской синеклизы 129

МИНЕРАЛОГИЯ

П. В. Зарицкий. Минеральные новообразования в конкрециях угленосных отложений западной части Донецкого бассейна 131
А. Ф. Соседко и В. В. Гордиенко. Эвкриптит из пегматита северной части Кольского полуострова 135

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ *Стр.*

Л. К. Габуния. О халикотерии из эоцена юга Грузии 137
Г. П. Ляшенко. Новые рода девонских тентакулитов 141

ГИСТОЛОГИЯ

К. И. Наровчатова. О синапсах ядер мозжечка 145
В. А. Тихова. Симпатическая иннервация цилиарной мышцы и склеры . . . 146

МИКРОБИОЛОГИЯ

М. В. Федоров и Д. Пантош. Физиологические особенности основных форм ризосферных бактерий яровой пшеницы 149

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. М. Ананьина. Состояние вязкости протоплазмы картофеля в связи с его устойчивостью к заморозкам 153
С. С. Андреенко и З. В. Титова. Количественные изменения хлорофилла в листьях проростков кукурузы при разной температуре в зоне корней 157

CONTENTS

MATHEMATICS *Pages*

R. V. Gamkrelidze. On the theory of optimal processes in linear systems 9
L. A. Dikij. A new method for an approximate computation of eigenvalues in the Sturm — Liouvilles's problem 12
V. A. Ditkin. On the theory of operator calculus 15
S. L. Kamenomostskaia. A problem of the percolation theory 18
A. A. Kozmanova. Deduction of the inverse problem equation in the theory of Newton's potential 21
A. I. Malcev. On derivative operations and predicates 24

HYDRAULICS

S. N. Buzinov. Estimation of capillarily held residual oil in a stratum . . 28

THEORY OF ELASTICITY

Yu. M. Liberman. On the type of the equations in the theory of plasticity 32
Kh. M. Mushtari. On inverse boundary problems in the non-linear theory of raked shells 35

ASTRONOMY

K. F. Ogorodnikov. Poincaré theorem on the upper boundary of the angular velocity of rotation of stellar systems 38

PHYSICS

I. N. Bakulina and N. I. Ionov. Determination of the energy of electronic affinity of sulphur atoms by surface ionization 41
V. V. Sobolev. Radiation diffusion in a semi-infinite medium 45

BIOPHYSICS *Pages*

I. M. Vasiliev. On the correlative variations occurring in plants under the influence of X-rays 49
T. V. Krestinskaia. An analysis of radiation damage caused to the eye cornea 52
G. N. Rautian and N. V. Lobanova. Relationship between the colour spaces of normal and abnormal trichromates 56

TECHNICAL PHYSICS

V. N. Gridnev and V. I. Trefilov. On the relation between the lattice constants of austenite and the temperature at which martensite transformation starts in alloys of iron and carbon 60
Yu. P. Nikitin and O. A. Esin. Exchange current between liquid metal and slag 63
I. A. Oding. An interpretation of the general equation for the creep of metals 66

CHEMISTRY

Yu. A. Arbuzov and T. A. Pisha. Reactions of diene hydrocarbons with nitrosocompounds. The addition of pentadiene-1,3 to nitrosobenzene 71
E. V. Barelko, L. I. Kartasheva and M. A. Proskurnin. The nature of the insoluble product formed on radiolytic oxidation of benzene in water 74
B. I. Bruk and G. I. Nikolaev. On the use of tritium in the radiographic investigation of hydrogen distribution in titanium and circonium 78
V. M. Griaznov and V. D. Yagodovsky. A spectroscopic investigation of hydrogen redistribution in 1,3-cyclohexadiene on palladium films 81
B. A. Kasansky and Kh. D. Georgiev. De-alkylation of alkylaromatic hydrocarbons and their derivatives in the presence of aluminium silicate catalyst 85
M. J. Kraft and E. N. Sytina. The nature of the spontaneous variation of viscosity in salvarsan solutions 89
A. N. Nesmeianov and M. I. Rybinskaia. The synthesis of 2-substituted dehydroquinolysinium salts 93
V. V. Urusov. A thermographic study of orthoboric acid dehydration . . . 97
J. T. Eidus and M. B. Ordian. Methylation of cyclopentene by methylene radicals that form when carbon monoxide is reduced by contact with hydrogen . 101

PHYSICAL CHEMISTRY

G. A. Blokh and A. G. Yaroshevich. Interaction between carbon black and sulphur in the process of rubber vulcanization 105
G. L. Natanson. Critical conditions for the inertial deposition of aerosols on a cylinder and sphere from a viscous flow 109
S. A. Nikitina and A. B. Taubman. The rôle of adsorption kinetics in the effects of wetting of dust particles by drops of solutions of surface active substances 113
I. V. Rozhkov. Oxidation of hydrocarbons in the liquid phase, as related to their structure 117
A. L. Seifer. Anodic polarizability in neutral electrolytes of alloys of Al with alkali earth elements 120

GEOLOGU

S. A. Arkhipov. On the stratigraphy of quaternary deposits in the Tiddle-Enissey basin of the West-Siberian lowland 123
Z. A. Zhuravleva. On the age of the series underlying the red-beds of the Lower Cambrian of the Olekma and Lena rivers 126
G. J. Krimholz and N. N. Tazikhin. New data concerning the stratigraphy of Jurassic deposits of the Viluy syneclyse 129

MINERALOGY

P. V. Zaritsky. Mineral formations in concretions of coal deposits in the western part of the Donetz basin 131
A. F. Sosedko and V. V. Gordienko. Eucryptite from the pegmatite of the Northern part of the Kola peninsula 135

PALAEONTOLOGY

Pages

L. K. Gabunia. On a representative of Chalicotheres from the Eocene of South Georgia 137
G. P. Liashenko. New genera of Devonian Tentaculites 141

HISTOLOGY

K. I. Narovchatova. On the synapses of cerebellum cores 145
V. A. Tikhova. The autonomic innervation of the ciliary muscle and the sclerotic 146

MICROBIOLOGY

M. V. Fedorov and **D. Pantosh**. The physiological peculiarities of the main forms of the rhizospheric bacteria of spring wheat 149

PLANT PHYSIOLOGY

V. M. Ananyina. The degree of protoplasm viscosity of potato plant, as dependent on its resistance to early frosts 153
S. S. Andreenko and **Z. V. Titova**. Quantitative variations of chlorophyll in the leaves of Zea mays, taking place at different temperatures within the zone of roots 157

ПОПРАВКИ

В нашей статье, напечатанной в ДАН, т. 112, № 5, 1957 г. (М. А. Проскурнин, Ю. Л. Хмельницкий, Е. В. Барелко, А. Т. Слепнева и И. И. Мелехонова, «Действие γ-излучения на реакцию окисления цетана») на стр. 888 подпись к рис. 3 следует читать:

Образование нелетучих карбоновых кислот в зависимости от времени под действием различных доз излучения (интегральные дозы, кг): *1* — 576; *2* — 144; *3* — 864; *4* — 288; *5* — 72; *6* — без облучения.

М. А. Проскурнин
Ю. Л. Хмельницкий
Е. В. Барелко
А. Т. Слепнева
И. И. Мелехонова

В статье Ю. С. Богданова «Нормы Ляпунова в линейных пространствах», помещенной в ДАН, т. 113, № 2, 1957 г.:

а) на стр. 257 последнюю фразу пункта 15° следует читать: При этом вторая $[\lambda'']$ норма уточняет первую $[\lambda']$, т. е.

$$\lambda''a \leqq \lambda''a' \to \lambda'a \leqq \lambda'a',\ \lambda''a = \lambda''a' \to \lambda'a = \lambda'a'.$$

б) В списке цитированной литературы пункт 3 следует читать: А. М. Ляпунов, см. (1), стр. 39.

Т-08814. Подписано к печати 19/X 1957 г. Тираж 5900 экз. Зак. № 1851
Формат бумаги 70 × 108 1/16. Бум. л. 5 Печ. л. 13,7+7 вкл. Уч.-изд. л. 14,1

2-я типография Издательства Академии наук СССР. Москва, Шубинский пер., 10

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

МАТЕМАТИКА

Р. В. ГАМКРЕЛИДЗЕ

К ТЕОРИИ ОПТИМАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ В ЛИНЕЙНЫХ СИСТЕМАХ*

(Представлено академиком П. С. Александровым 5 IV 1957)

На основе методов, развитых в [1], в заметке решается задача о нахождении оптимальных процессов в линейных системах с одним управляющим параметром.

1°. Постановка задачи (см. также [1]); обозначения. Задано линейное дифференциальное векторное уравнение с одним управляющим (скалярным) параметром u:

$$\dot{\mathbf{x}} = A\mathbf{x} + \mathbf{b}u. \tag{1}$$

Здесь $\mathbf{x}$ — изображающая точка (вектор) в n-мерном фазовом пространстве X; $\mathbf{b}$ — фиксированный вектор этого пространства, A — линейное преобразование пространства X (не зависящее от времени). Управляющая функция u выбирается в классе кусочно-непрерывных функций (с конечным числом точек разрыва), по модулю не превосходящих 1: $|u| \leqslant 1$; будем называть такие управления допустимыми.

В фазовом пространстве X заданы две точки $\vec{\xi}_0$, $\vec{\xi}_1$; требуется выбрать такое допустимое управление $u = u(t)$, чтобы изображающая точка $\mathbf{x}(t)$, двигаясь по траектории уравнения (1), *перешла из положения $\vec{\xi}_0$ в положение $\vec{\xi}_1$ за минимальное время.*

Такое управление назовем оптимальным управлением, соответствующую траекторию — оптимальной траекторией.

Пусть $\vec{\varphi}_1(t), \ldots, \vec{\varphi}_n(t)$ — контравариантные векторные функции со значениями в X, образующие фундаментальную систему решений уравнения $\dot{\mathbf{x}} = A\mathbf{x}$. Через $\vec{\psi}^1(t), \ldots, \vec{\psi}^n(t)$ обозначим ковариантные векторные функции, двойственные, соответственно, функциям $\vec{\varphi}_i(t)$: $\vec{\varphi}_i(t) \cdot \vec{\psi}^j(t) = \delta_i^j$. Имеем:

$$\dot{\vec{\varphi}}_i(t) = A\vec{\varphi}_i(t), \quad \dot{\vec{\psi}}^i(t) = -A'\vec{\psi}^i(t), \tag{2}$$

где A' — линейное преобразование, сопряженное с A. Введем n функций $b^i(t) = \vec{\psi}^i(t) \cdot \mathbf{b}$, $i = 1, \ldots, n$. Решение $\mathbf{x}(t)$ уравнения (1) с начальным условием $\mathbf{x}(0) = \vec{\xi} = \vec{\varphi}_\alpha(0)\,\xi^\alpha$ запишется в виде

$$\mathbf{x}(t) = \vec{\varphi}_\alpha(t)\left(\xi^\alpha + \int_0^t h^\alpha(\tau)\, u(\tau)\, d\tau\right).$$

2°. Условие невырожденности. Уравнение (1) назовем невырожденным, если вектор $\mathbf{b}$ не лежит ни в каком инвариантном подпространстве размерности $\leqslant n-1$ преобразования A.

* Результаты, изложенные в настоящей заметке, получены в семинаре Л. С. Понтрягина по математическим проблемам теории колебаний и автоматического регулирования.

Если уравнение (1) вырожденное, то либо время перехода из $\vec{\xi}_0$ в $\vec{\xi}_1$ не зависит от выбора управляющей функции u, либо задача сводится к аналогичной задаче для уравнения меньшего порядка.

В дальнейшем предполагается, что уравнение (1) невырожденное. В этом случае векторы $\mathbf{b}, A\mathbf{b}, \ldots, A^{n-1}\mathbf{b}$ независимы, и, следовательно, линейно независимы функции $h^1(t), \ldots, h^n(t)$.

3°. Уравнения для оптимальных управлений и оптимальных траекторий. Пусть $u(t)$ — оптимальное управление; $\mathbf{x}(t)$ — соответствующая оптимальная траектория, соединяющая точки $\vec{\xi}_0$ и $\vec{\xi}_1$; $\mathbf{x}(0) = \vec{\xi}_0, \mathbf{x}(t_1) = \vec{\xi}_1$. Тогда через каждую точку траектории $\mathbf{x}(t)$, $0 \leqslant t \leqslant t_1$, можно провести $(n-1)$-мерную гиперплоскость, удовлетворяющую следующему условию.

Обозначим через $\vec{\psi}(t)$ ковариантный вектор, ортогональный к гиперплоскости, проведенной через точку $\mathbf{x}(t)$ траектории и однозначно определяющий эту гиперплоскость. Оказывается, что для любого допустимого управления $u(t) + \delta u(t)$ и соответствующей ему траектории $\mathbf{x}(t) + \delta\mathbf{x}(t)$, где $\delta\mathbf{x}(0) = 0$, выполняется неравенство

$$\vec{\psi}(t) \cdot \delta\mathbf{x}(t) \leqslant 0,$$

а векторную функцию $\vec{\psi}(t)$ можно выбрать так, что она будет удовлетворять дифференциальному уравнению

$$\dot{\vec{\psi}} = -A'\vec{\psi}. \tag{3}$$

Следовательно, $\vec{\psi}(t) = c_\alpha \vec{\psi}^\alpha(t)$ и мы имеем:

$$\vec{\psi}(t) \cdot \delta\mathbf{x}(t) = c_\alpha \vec{\psi}^\alpha(t) \cdot \vec{\varphi}_\beta(t) \int_0^t h^\beta \delta u \, d\tau = \int_0^t \vec{\psi} \cdot \mathbf{b} \, \delta u \, d\tau \leqslant 0.$$

Так как функции $h^\alpha(t)$, $\alpha = 1, \ldots, n$, линейно независимы, то $\vec{\psi}(t) \cdot \mathbf{b}$ — ненулевое решение линейного дифференциального уравнения n-го порядка, а из того, что $\delta u(t)$ — произвольная допустимая вариация оптимального управления $u(t)$, следует равенство

$$u(t) = \operatorname{sign} \vec{\psi}(t) \cdot \mathbf{b}. \tag{4}$$

Кроме перечисленных условий выполняется еще одно:

$$\vec{\psi}(t) \cdot \dot{\mathbf{x}}(t) = \vec{\psi}(t) \cdot [A\mathbf{x}(t) + \mathbf{b}\, u(t)] = \text{const} \geqslant 0. \tag{5}$$

Объединяя уравнения (1), (3) — (5), получаем теорему:

Все оптимальные управления $u(t)$ и соответствующие им оптимальные траектории $\mathbf{x}(t)$, выходящие при $t = 0$ из точки $\vec{\xi}$, содержатся в управлениях и соответствующих им траекториях, получаемых при решении системы уравнений

$$\dot{\mathbf{x}} = A\mathbf{x} + \mathbf{b}u, \quad \mathbf{x}(0) = \vec{\xi}; \quad \dot{\vec{\psi}} = -A'\vec{\psi}, \quad u = \operatorname{sign} \vec{\psi} \cdot \mathbf{b}. \tag{6}$$

Начальное значение $\vec{\psi}(0)$ решения $\vec{\psi}(t)$ подчиняется единственному условию

$$\vec{\psi}(0) \cdot [A\mathbf{x}(0) + \mathbf{b}\, u(0)] \geqslant 0.$$

Система уравнений (6) в точности выражает принцип максимума, сформулированный в заметке [1].

4°. Задача синтеза оптимальной системы. В теории автоматического регулирования интересуются оптимальным переходом

ю траектории уравнения (1) из произвольного начального положения x
начало координат. Множество M тех точек x фазового пространства X,
з которых можно попасть в начало координат допустимым управлением и,
следовательно, оптимальным управлением, является открытым и выпуклым.
Если преобразование A имеет устойчивые собственные значения, то мно-
жество M совпадает со всем пространством X.

Из любой точки x в начало координат ведет не более одной траектории
уравнения (1), удовлетворяющей принципу максимума (6).

Поэтому однозначно определена действительная функция $u(\mathbf{x})$ вектор-
ного аргумента x, обладающая тем свойством, что если двигаться по траек-
ториям уравнения

$$\dot{\mathbf{x}} = A\mathbf{x} + \mathbf{b}u(\mathbf{x}),$$

мы попадем в начало координат в минимальное время из любого задан-
ного начального положения, если из него можно вообще попасть в начало
координат каким-либо допустимым управлением.

Вычисление функции $u(\mathbf{x})$ называется синтезом оптимальной системы (1). Это вычисление можно провести на основе фор-
мул (6). Задав произвольное начальное значение $\vec{\psi}(0)$ для $\vec{\psi}$ и начальное зна-
чение $\mathbf{x}(0) = 0$, надо решать систему (6) на полуоси $-\infty < t \leqslant 0$. Так как функ-
ция $u(\mathbf{x})$ принимает три значения: 1, 0, —1, то для ее определения доста-
точно знать множество точек «переключения» управления $u(\mathbf{x})$, т. е. мно-
жество значений x, удовлетворяющих уравнению $u(\mathbf{x}) = 0$, а также тех
областей, на которые разбивается пространство X этим множеством.

В случае уравнения второго порядка в фазовой плоскости получаются
линии переключения, нахождение которых на основе системы (6) представ-
ляет собой совершенно элементарную задачу. Эти линии были впервые
получены Бушоу (см. [2]).

Если преобразование A имеет действительные собственные значения,
то множество точек переключения управляющей функции $u(\mathbf{x})$ есть гипер-
поверхность. Способ построения этой гиперповерхности был впервые ука-
зан А. А. Фельдбаумом [3]. На основе уравнений (6) легко получить пара-
метрическое представление этой гиперповерхности. Пусть $t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}$ —
параметры, подчиненные единственному условию $0 \geqslant t_1 \geqslant t_2 \geqslant \ldots \geqslant t_{n-1}$;
тогда параметрическое представление гиперповерхности переключения будет

$$\mathbf{x}(t_1, \ldots, t_{n-1}) =$$

$$= \pm \vec{\varphi}_\alpha(t_{n-1}) \left[\int_0^{t_1} \vec{\psi}^\alpha \cdot \mathbf{b}\, d\tau - \int_{t_1}^{t_2} \vec{\psi}^\alpha \cdot \mathbf{b}\, d\tau + \cdots + (-1)^{n-2} \int_{t_{n-2}}^{t_{n-1}} \vec{\psi}^\alpha \cdot \mathbf{b}\, d\tau \right]. \quad (7)$$

Эта гиперповерхность разбивает пространство на две связные области; в
одной из них функция принимает значение +1, в другой — значение —1.

В общем случае комплексных корней множество точек переключения
управляющей функции u является псевдомногообразием, и его параметри-
ческое представление, аналогичное (7), невозможно получить. Однако его
можно вычислять на основе уравнений (6) со сколь угодно большой точ-
ностью.

Математический институт им. В. А. Стеклова
Академии наук СССР

Поступило
4 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Г. Болтянский, Р. В. Гамкрелидзе, Л. С. Понтрягин, ДАН, 110, № 1, 7 (1956). [2] Цянь Сюэ-сэнь, Техническая кибернетика, гл. X, ИЛ, 956. [3] А. А. Фельдбаум, Автомат. и телемех., 16, № 2, 129 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

МАТЕМАТИКА

Л. А. ДИКИЙ

НОВЫЙ СПОСОБ ПРИБЛИЖЕННОГО ВЫЧИСЛЕНИЯ СОБСТВЕННЫХ ЧИСЕЛ ЗАДАЧИ ШТУРМА — ЛИУВИЛЛЯ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 8 IV 1957)

Мы решаем вопрос о вычислении собственных чисел задачи Штурма — Лиувилля

$$-u'' + p(x)u = \lambda u; \quad u(0) = u(\pi) = 0. \tag{1}$$

1. Известен следующий способ. Пусть $G(x, y)$ — функция Грина. Тогда верны соотношения (где λ_n — собственные числа)

$$\sum \lambda_n^{-1} = \int_0^\pi G(x, x)\,dx,$$
$$\sum \lambda_n^{-2} = \int_0^\pi\int_0^\pi G(x, y)\,G(y, x)\,dy\,dx, \tag{2}$$
$$\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots$$

(формулы следов степеней интегрального оператора, обратного к дифференциальному). В равенствах (2) нужно заменить все собственные числа, начиная с некоторого, их асимптотическими значениями, тогда для первых собственных чисел получится система алгебраических уравнений. Этот метод без труда обобщается на более сложную задачу Штурма — Лиувилля — $u'' + pu = \lambda\rho u$ (см., например, статью А. А. Дородницына ([5])). Несмотря на очевидную простоту, способ имеет существенный недостаток — функция Грина лишь в немногих случаях выписывается явно.

2. Оказывается возможным вместо сумм отрицательных степеней собственных чисел (2) вычислять суммы положительных степеней $\sum\lambda_n, \sum\lambda_n^2, \ldots$ (следы степеней дифференциального оператора). Разумеется, расходящиеся ряды нужно при этом «регуляризовать», т. е. из каждого члена вычесть определенное выражение, чтобы ряд стал сходиться. Первая формула этого типа $\left(\text{для } \sum\lambda_n\right)$ впервые получена И. М. Гельфандом и Б. М. Левитаном ([1]) (см. также ([3])), остальные формулы — в работах ([2, 4]). В настоящей статье мы пользуемся результатами нашей работы ([4]) для того, чтобы показать, как с их помощью вычислять собственные числа. На возможность вычисления собственных чисел таким путем указал И. М. Гельфанд.

3. Рассматривается задача Штурма — Лиувилля (1). Удобно с самого начала заменить функцию $p(x)$ отрезком ее ряда Фурье по косинусам $\sum_{n=0}^{N} a_n \cos nx$, где $a_n = \frac{2}{\pi}\int_0^\pi p(t)\cos nt\,dt$ при $n > 0$ и $a_0 = \frac{1}{\pi}\int_0^\pi p(t)\,dt$. От такой замены первые собственные числа изменятся как угодно мало при достаточно большом N. Кроме того, если из функции $p(x)$ вычесть константу, то и все собственные числа уменьшатся на эту константу.

Поэтому для простоты формул можно считать, что $a_0 = 0$. В дальнейшем будем предполагать, что $p(x) = \sum_{n=1}^{N} a_n \cos nx$. Как известно, собственные числа больших номеров допускают асимптотическое разложение

$$\lambda_n \sim n^2 + c_0 + \frac{c_2}{n^2} + \frac{c_4}{n^4} + \frac{c_6}{n^6} + \ldots \tag{3}$$

Коэффициенты можно найти по формулам работы (4) или каким-нибудь другим методом. Для функций $p(x)$ рассматриваемого вида все нечетные производные равны нулю в концах интервала и $\int_0^\pi p(x)\,dx = 0$ эти коэффициенты равны

$$\begin{aligned}
c_0 &= 0;\\
c_2 &= \frac{1}{4\pi}\int_0^\pi p^2(x)\,dx;\\
c_4 &= \frac{1}{8\pi}\int_0^\pi p^3(x)\,dx + \frac{1}{16\pi}\int_0^\pi [p'(x)]^2\,dx;\\
c_6 &= -\frac{5}{4}c_2^2 + \frac{5}{64\pi}\int_0^\pi p^4(x)\,dx + \frac{5}{32\pi}\int_0^\pi p(x)[p'(x)]^2 dx + \frac{1}{64\pi}\int_0^\pi [p''(x)]^2\,dx.
\end{aligned} \tag{4}$$

4. Как показано в работе (4), собственные числа связаны с функцией $p(x)$ тождествами

$$\begin{aligned}
&\sum_{n=1}^{\infty}(\lambda_n - n^2) = \frac{p(0)+p(\pi)}{4};\\
&\sum_{n=1}^{\infty}(\lambda_n^2 - n^4 - 2c_2) = c_2 - \frac{p^2(0)+p^2(\pi)}{5} + \frac{p''(0)+p''(\pi)}{8};\\
&\sum_{n=1}^{\infty}(\lambda_n^3 - n^6 - 3c_2n^2 - 3c_4) =\\
&= \frac{3}{2}c_4 - \frac{p^3(0)+p^3(\pi)}{4} - \frac{3[p^{IV}(0)+p^{IV}(\pi)]}{64} + \frac{3[p(0)p''(\pi)+p(\pi)p''(\pi)]}{8}.
\end{aligned} \tag{5}$$

Можно было бы написать, кроме этих, еще тождества для любых степеней λ_n. Ряды в левых частях этих тождеств сходятся, так как их члены величины $O\left(\frac{1}{n^2}\right)$ при больших n, что следует из асимптотического представления (3). Однако эта сходимость недостаточно быстра. Ее можно улучшить, учитывая, что $\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^2} = \frac{\pi^2}{6}$, $\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4} = \frac{\pi^4}{90}$ и $\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^6} = \frac{\pi^6}{945}$. Из каждого члена ряда в левой части первого тождества вычитаем $\frac{c_2}{n^2} + \frac{c_4}{n^4} + \frac{c_6}{n^6}$, а из правой части $c_2\frac{\pi^2}{6} + c_4\frac{\pi^4}{90} + c_6\frac{\pi^6}{945}$; второго тождества — соответственно $\frac{2c_4}{n^2} + \frac{c_2^2+2c_6}{n^4}$ и $c_4\frac{\pi^2}{3} + (c_2^2+2c_6)\frac{\pi^4}{90}$; третьего тождества — соответственно $\frac{3c_2^2+3c_6}{n^2}$ и $(3c_2^2+3c_6)\frac{\pi^2}{6}$. Теперь члены первого ряда — величины $O\left(\frac{1}{n^8}\right)$, второго $O\left(\frac{1}{n^6}\right)$ и третьего $O\left(\frac{1}{n^4}\right)$. Первый ряд сходится быстрее всех, последний — медленнее всех. Это нам и нужно,

так как знать сумму первых собственных чисел нужно с меньшей абсолютной погрешностью, чем сумму их квадратов и, тем более, кубов. Относительные погрешности получаются примерно равными.

5. Из тождеств (5) можно получить приближенный способ вычисления собственных чисел λ_n. Первое приближение получится, если ограничиться первым тождеством и считать, что все собственные числа, начиная со второго, довольно точно равны асимптотическим значениям n^2. Тогда можно пренебречь всеми членами ряда, начиная со второго члена:

$$\lambda_1 \approx 1 - \frac{p(0)+p(\pi)}{4}. \qquad (6')$$

Не выписывая второго приближения, которое получится, если пренебречь в двух тождествах всеми членами, начиная с третьего, напишем сразу третье приближение. Для этого возьмем три тождества (с улучшенной сходимостью) и отбросим в них все члены, начиная с четвертого:

$$\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3 \approx 14 - \frac{p(0)+p(\pi)}{4} - c_2\cdot 0{,}2838230 - c_4\cdot 0{,}007478 - c_6\cdot 0{,}000346;$$

$$\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2 \approx 98 + 7c_2 - \frac{p^2(0)+p^2(\pi)}{4} + \frac{p''(0)+p''(\pi)}{8} - c_4\cdot 0{,}567646 - (c_2^2+2c_6)\cdot 0{,}007478; \qquad (6'')$$

$$\lambda_1^3+\lambda_2^3+\lambda_3^3 \approx 794 + 42c_2 + 10{,}5c_4 - \frac{p^3(0)+p^3(\pi)}{4} - \frac{3[p^{IV}(0)+p^{IV}(\pi)]}{64} + \frac{3[p(0)p''(0)+p(\pi)p''(\pi)]}{8} - (3c_6+3c_2^2)\cdot 0{,}283823.$$

Осталось решить систему трех уравнений с тремя неизвестными. При необходимости точность можно увеличить, написав следующие тождества (по правилам работы (4)).

6. Рассмотрим в качестве примера уравнение Матье

$$-u''+\cos 2x\cdot u = \lambda u; \quad u(0)=u(\pi)=0.$$

По грубой формуле (6′) можно получить $\lambda_1 \approx 0{,}5$. Вычислим c_2, c_4, c_6 по формулам (4):

$$c_2 = 0{,}125; \quad c_4 = 0{,}125; \quad c_6 = 0{,}1348\ldots$$

Составим систему уравнений (6″)

$$\lambda_1+\lambda_2+\lambda_3 \approx 13{,}46354;$$
$$\lambda_1^2+\lambda_2^2+\lambda_3^2 \approx 97{,}3019;$$
$$\lambda_1^3+\lambda_2^3+\lambda_3^3 \approx 795{,}434.$$

Из этой системы можно без труда получить кубическое уравнение, которому удовлетворяют λ_1, λ_2, λ_3:

$$\lambda^3 - 13{,}46354\,\lambda^2 + 41{,}9825\,\lambda - 16{,}8797 = 0.$$

Уравнение решаем методом Ньютона, принимая в качестве начальных приближений асимптотические значения 0,5; 4; 9. Находим:

$$\lambda_1 \approx 0{,}47061; \quad \lambda_2 \approx 3{,}97929; \quad \lambda_3 \approx 9{,}01364.$$

Точные значения, полученные по формулам книги (6), равны

$$\lambda_1 = 0{,}47065\ldots; \quad \lambda_2 = 3{,}97919\ldots; \quad \lambda_3 = 9{,}01371\ldots.$$

Институт физики атмосферы
Академии наук СССР

Поступило
21 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. М. Гельфанд, Б. М. Левитан, ДАН, 88, 4, 593 (1953). [2] И. М. Гельфанд, Усп. матем. наук, 11, 1, 191 (1956). [3] Л. А. Дикий, Усп. матем. наук, 8, 2, 119 (1953). [4] Л. А. Дикий, Изв. АН СССР, сер. матем., 19, 3, 187 (1955). [5] А. А. Дородницын, Усп. матем. наук, 7, 6, 3 (1952). [6] Н. В. Мак-Лахлан, Теория и приложения функций Матье, ИЛ, 1953.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

МАТЕМАТИКА

В. А. ДИТКИН

К ТЕОРИИ ОПЕРАТОРНОГО ИСЧИСЛЕНИЯ

(Представлено академиком А. А. Дородницыным 4 IV 1957)

В операторном исчислении Хевисайда рассматривается оператор $= \frac{d}{dt}$. В работе (1) Микусинского дано строгое обоснование операторного исчисления Хевисайда. Микусинский строит операторы посредством ширения кольца функций, где в качестве умножения принята свертка

$$a(t)*b(t) = \int_0^t a(t-\xi)\, b(\xi)\, d\xi. \qquad (1)$$

Этот метод может быть применен не только к оператору $\frac{d}{dt}$. В нащей заметке излагается операторное исчисление для оператора $\frac{d}{dt}$. Если в уравнении Бесселя переменное x заменить на переменное о формуле $x = 2\sqrt{t}$, то уравнение примет вид

$$\frac{d}{dt}\left(t\frac{dy}{dt}\right) + \left(1 - \frac{\nu^2}{4t}\right) y = 0. \qquad (2)$$

довательно, оператор $\frac{d}{dt}\, t\, \frac{d}{dt}$ тесно связан с оператором Бесселя.

Пусть C_2 — множество всех дважды дифференцируемых функций, опреенных на полупрямой $0 \leqslant t < \infty$, вторые производные которых ь кусочно-непрерывные функции.

Определим в C_2 произведение по формуле

$$\varphi(t)\cdot\psi(t) = \frac{d}{dt}\left\{t\,\frac{d}{dt}\int_0^t d\xi \int_0^1 \varphi(x\xi)\,\psi[(1-x)(t-\xi)]\,dx\right\}. \qquad (3)$$

ь $\varphi(t) \in C_2$, $\psi(t) \in C_2$. Сложение в C_2 будем понимать в обычном сле.

Если вместо (1) взять

$$a(t)*b(t) = \frac{d}{dt}\int_0^t a(t-\xi)\, b(\xi)\, d\xi, \qquad (1')$$

чевидна полная аналогия между (1′) и (3). Следует отметить, что еделение произведения по формуле (1′) несколько упрощает теорию усинского, так как не приходится различать константы от функций тант. Нетрудно проверить, что определенное в (3) произведение сопринадлежит множеству C_2, оно коммутативно, ассоциативно и обладает дистрибутивностью относительно сложения. При этом, если один омножителей в (3) есть число, например, если $\varphi(t) = \alpha$ — константа, то

$$(t) = \frac{d}{dt}\left\{t\,\frac{d}{dt}\int_0^t d\xi \int_0^1 \alpha\psi[(1-x)(t-\xi)]\,dx\right\} = \alpha\,\frac{d}{dt}\left\{t\int_0^1 \psi(xt)\,dx\right\} = \alpha\psi(t),$$

т. е. произведение числа на функцию в кольце совпадает с обычным произведением числа на функцию. Если в (3) оба сомножителя числа, то произведение в смысле (3) совпадает с обычным произведением чисел. Докажем, что так построенное кольцо не имеет делителей нуля.

Действительно, если $\varphi(t)\cdot\psi(t)=0$, $0\leqslant t<\infty$, то из (3) следует

$$\int_0^t d\xi\int_0^1 \varphi(x\xi)\,\psi[(1-x)(t-\xi)]\,dx = c_1\ln t + c_2.$$

Так как при $t=0$ левая часть равна нулю, то $c_1=c_2=0$. Следовательно, для всех $t\geqslant 0$

$$\int_0^t d\xi\int_0^1 \varphi(x\xi)\,\psi[(1-x)(t-\xi)]\,dx = 0.$$

Заменяя t на $t\tau$ и производя замену переменных интегрирования по формулам $\xi=\tau y$, $x=z/\tau$, найдем

$$\int_0^t\int_0^\tau \varphi(yz)\,\psi[(t-y)(\tau-z)]\,dy\,dz = 0$$

для всех $t\geqslant 0$ и $\tau\geqslant 0$. Если $\psi(t)$ не равна тождественно нулю, то из теоремы Микусинского и Рыль-Нардзевского ([2]) получаем $\varphi(t)\equiv 0$. Следовательно, кольцо можно расширить до поля отношений. Расширенное кольцо обозначим $N(C_2)$. По Микусинскому, элементы поля назовем операторами. Оператор $1/t$ обозначим буквой B. Следовательно, оператору $1/B$ отвечает функция t, поэтому из (3) находим

$$\frac{1}{B}\psi(t) = \frac{d}{dt}\left\{t\frac{d}{dt}\int_0^t d\xi\int_0^1 x\xi\,\psi[(1-x)(t-\xi)]\,dx\right\}.$$

Произведя вычисления, найдем

$$\frac{1}{B}\psi(t) = \int_0^t \frac{d\xi}{\xi}\int_0^\xi \psi(u)\,du. \tag{4}$$

Отсюда следует, что если $\varphi(t)\in C_2$ и $\varphi(0)=0$, то

$$B\varphi(t) = \frac{d}{dt}\left(t\frac{d\varphi}{dt}\right) = t\varphi''(t)+\varphi'(t). \tag{5}$$

Таким образом, в случае $\varphi(t)\in C_2$ и $\varphi(0)=0$ произведение $B\varphi$ означает применение к φ оператора $\frac{d}{dt}t\frac{d}{dt}$.

Из (4) следует $\frac{1}{B^n}=\frac{t^n}{(n!)^2}$, откуда

$$\frac{1}{B^{n+1}}\psi(t) = \frac{1}{(n!)^2}\int_0^t d\xi\int_0^1 \psi(x\xi)\,(1-x)^n(t-\xi)^n\,dx. \tag{6}$$

Уравнению

$$\frac{d}{dt}\left(t\frac{dy}{dt}\right) = ay \tag{7}$$

удовлетворяют функции $I_0(2\sqrt{at})$ и $K_0(2\sqrt{at})$. Из (5) следует

$$B[I_0(2\sqrt{at})-I_0(0)] = \frac{d}{dt}\left(t\frac{d}{dt}I_0(2\sqrt{at})\right)$$

или

$$B[I_0(2\sqrt{at})-1] = aI_0(2\sqrt{at}),$$

откуда

$$\frac{B}{B-a} = I_0(2\sqrt{at}). \tag{8}$$

Пользуясь этой формулой, нетрудно получить

$$\frac{B}{B+a} J_0(2\sqrt{at}), \quad \frac{B}{B^2+a^2} = \mathrm{ber}(2\sqrt{at}), \quad \frac{aB}{B^2+a^2} = \mathrm{bei}(2\sqrt{at}), \tag{9}$$

$$\frac{B^2}{B^2-a^2} = \frac{1}{2}[I_0(2\sqrt{at}) + J_0(2\sqrt{at})], \quad \frac{aB}{B^2-a^2} = \frac{1}{2} I_0(2\sqrt{at}) - J_0(2\sqrt{at})].$$

К кольцу операторов $N(C_2)$ применима в большей части теория Микусинского, в частности определение предела последовательности операторов, определение производной от операторной функции, ряды операторов, интегрирование операторной функции. Используя эту теорию, известными методами можно значительно расширить таблицу (9). Например, нетрудно дифференцированием по переменному a получить из (8)

$$\frac{B}{(B-a)^{n+1}} = \frac{1}{n!}\left(\frac{t}{a}\right)^{n/2} I_n(2\sqrt{at}). \tag{10}$$

Операторное исчисление для оператора $\frac{d}{dt} t \frac{d}{dt}$ можно построить, исходя из соответствующего интегрального преобразования. Аналогом преобразования Лапласа здесь будет интеграл

$$\bar{\varphi}(p) = 2\int_0^\infty \varphi(t) K_0(2\sqrt{pt})\, dt. \tag{11}$$

Если измеримая функция $\varphi(t)$ удовлетворяет условию

$$|\varphi(t)| < Qe^{2\gamma_0\sqrt{t}}, \tag{12}$$

где Q и $\gamma_0 > 0$ — постоянные, то интеграл (11) в области $\mathrm{Re}\sqrt{p} > \gamma_0$ сходится и представляет в этой области аналитическую функцию.

Имеет место обратное преобразование [3]

$$\varphi(t) = \frac{1}{2\pi i}\int_L \bar{\varphi}(p) I_0(2\sqrt{pt})\, dp, \tag{13}$$

где путь интегрирования L есть любая парабола $\mathrm{Re}\sqrt{p} = \gamma > \gamma_0$.

Здесь $\varphi(t)$, помимо условия (12), должна удовлетворять обычным дополнительным требованиям, например, иметь ограниченную вариацию в окрестности каждой точки прямой $0 < t < \infty$. В точках разрыва функции $\varphi(t)$ интеграл (13) равен $^1/_2[\varphi(t+0) + \varphi(t-0)]$. Для функций, удовлетворяющих условию (12), справедлива теорема умножения. Если $\varphi(t)$ и $\psi(t)$ удовлетворяют условию (12) и

$$\omega(t) = \int_0^t d\xi \int_0^1 \varphi(x\xi)\,\psi[(1-x)(t-\xi)]\, dx, \tag{14}$$

то существует

$$\bar{\omega}(p) = 2\int_0^\infty \omega(t) I_0(2\sqrt{pt})\, dt \tag{15}$$

$$\bar{\omega}(p) = \bar{\varphi}(p)\,\bar{\psi}(p).$$

В заключение укажем на связь между таблицей значений операторов $F(B)$ и таблицей значений операторов $F(D)$. Если $F(B) = \varphi(t)$ и $F(D) = f(t)$, то $f(t) = \int_0^\infty \varphi(t\xi) e^{-\xi} d\xi$; здесь $\varphi(t)$ удовлетворяет условию (12).

Вычислительный центр
Академии наук СССР

Поступило
3 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. Микусинский, Операторное исчисление, ИЛ, 1956. [2] J. Mikusinski, J. Rylf-Nordzewski, Studia Math., **13**, 62 (1953). [3] C. Meijer, Nederl. Akad. Wetensch., Proc. 43, 599, 702 (1940).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

МАТЕМАТИКА

С. Л. КАМЕНОМОСТСКАЯ

ОБ ОДНОЙ ЗАДАЧЕ ТЕОРИИ ФИЛЬТРАЦИИ

(Представлено академиком И. Г. Петровским 9 III 1957)

В теории фильтрации при упруго-пластическом режиме ([1,2]) возникает следующая задача. Найти функцию p, которая удовлетворяет уравнению $\partial p/\partial t = a_1^2 \partial^2 p/\partial x^2$ при $\partial p/\partial t \geqslant 0$, уравнению $\partial p/\partial t = a_2^2 \partial^2 p/\partial x^2$ при $\partial p/\partial t < 0$ и условиям:

$$p(x,0) = p_0(x) \quad (0 < x < \infty), \qquad \left.\frac{\partial p}{\partial x}\right|_{x=0} = 0 \quad (t > 0). \tag{1}$$

Ниже дается решение этой задачи.

Вместо указанных двух уравнений для p будем рассматривать эквивалентное им одно уравнение

$$\alpha \frac{\partial p}{\partial t} + \beta \left|\frac{\partial p}{\partial t}\right| = \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}, \tag{2}$$

где $\alpha + \beta = 1/a_1^2$, $\alpha - \beta = 1/a_2^2$. Отметим, что $\alpha > 0$ и $|\beta| < \alpha$. Кроме того, заменим условия (1) для p одним начальным условием

$$p(x,0) = \varphi(x) \quad (-\infty < x < \infty), \tag{3}$$

где $\varphi(x)$ — четная функция x, равная $p_0(x)$ при $x > 0$. Будем изучать задачу (2), (3) в полосе R_T $(-\infty < x < \infty,\ 0 \leqslant t \leqslant T)$ произвольной фиксированной ширины T.

Теорема 1. *Пусть $\varphi(x)$ ограничена на всей прямой и имеет три обобщенные (в смысле Соболева ([3])) производные, принадлежащие $L_2(-\infty,\infty)$. Тогда существует непрерывное ограниченное в R_T решение $p(x,t)$ уравнения* (2) *при условии* (3), *имеющее непрерывные производные $\partial p/\partial t$, $\partial p/\partial x$, $\partial^2 p/\partial x^2$ из $L_2(R_T)$ и обобщенную производную $\partial^2 p/\partial x\,\partial t \in L_2(R_T)$.*

Дадим краткое доказательство. Рассмотрим функцию $v(x,t) = \partial p/\partial t$. Для $v(x,t)$ имеем уравнение

$$\frac{\partial(\alpha v + \beta|v|)}{\partial t} = \frac{\partial^2 v}{\partial x^2} \tag{4}$$

и начальное условие

$$v(x,0) = \psi(x), \tag{5}$$

где $\psi(x) = \dfrac{\alpha\varphi'' - \beta|\varphi''|}{\alpha^2 - \beta^2}$.

Ясно, что $\psi(x) \in L_2(-\infty,\infty)$ и что существует обобщенная производная $\psi'(x) \in L_2(-\infty,\infty)$. Введем величину K так, чтобы $\int\limits_{-\infty}^{\infty} [\psi(x)]^2 dx < K$ и $\int\limits_{-\infty}^{\infty} [\psi'(x)]^2 dx < K$.

Найдем в прямоугольнике $Q_l(|x|\leqslant l,\ 0\leqslant t\leqslant T)$ непрерывную функцию $v(x,t)$, которая имеет обобщенные производные, входящие в уравнение, удовлетворяет почти всюду в Q_l уравнению (4) и условиям

$$v(l,t)=v(-l,t)=0,\quad v(x,0)=\psi_l(x). \tag{6}$$

Здесь $\psi_l(x)$ непрерывна, имеет первую обобщенную производную, $\psi_l(x)=\psi(x)$ при $|x|\leqslant l-1$ и $\psi_l(x)=0$ при $|x|\geqslant l$. Ясно, что $\psi_l(x)$ можно выбрать так, чтобы выполнялось $\int\limits_{-l}^{l}[\psi_l(x)]^2dx<K_1$ и $\int\limits_{-l}^{l}[\psi'_l(x)]^2\,dx<K_1$, где K_1 не зависит от l.

Для построения решения заменим в Q_l уравнение (4) дифференциально-разностным по методу Роте [4]

$$L_hv_h=\alpha\frac{v_h^n-v_h^{n-1}}{h}+\beta\frac{|v_h^n|-|v_h^{n-1}|}{h}-\frac{d^2v_h^n}{dx^2}=0. \tag{7}$$

Положим $v_h^0=\psi_l(x)$. Затем последовательно на каждой прямой $t_n=nh$ определяем $v_h^n(x)$ как решение обыкновенного дифференциального уравнения (7) при краевых условиях $v_h^n(-l)=v_h^n(l)=0$. Существование такого решения доказано, например, в [5].

Пусть h пробегает последовательность $h_i=\frac{T}{2^i}$. Найдем некоторые оценки, не зависящие от h.

Рассмотрим выражение

$$h\sum_{n=1}^{N}\int_{-l}^{l}L_hv_h\frac{v_h^n-v_h^{n-1}}{h}\,dx=h(\alpha-|\beta|)\sum_{n=1}^{N}\int_{-l}^{l}\left(\frac{v_h^n-v_h^{n-1}}{h}\right)^2dx+$$
$$+|\beta|\sum_{n=1}^{N}\int_{-l}^{l}\frac{[v_h^n-v_h^{n-1}+\operatorname{sign}\beta\,(|v_h^n|-|v_h^{n-1}|)](v_h^n-v_h^{n-1})}{h}\,dx-$$
$$-\sum_{n=1}^{N}\int_{-l}^{l}\frac{d^2v_h^n}{dx^2}(v_h^n-v_h^{n-1})\,dx=0; \tag{8}$$

здесь $N\leqslant T/h$.

После интегрирования по частям получим

$$\frac{1}{2}\int_{-l}^{l}\left(\frac{dv_h^N}{dx}\right)^2dx+h(\alpha-|\beta|)\sum_{n=1}^{N}\int_{-l}^{l}\left(\frac{v_h^n-v_h^{n-1}}{h}\right)^2dx<\frac{1}{2}\int_{-l}^{l}[\psi'_l(x)]^2\,dx=\frac{1}{2}K_1.$$

Так как N произвольно, последнее неравенство означает, что

$$h\sum_{n=1}^{T/h}\int_{-l}^{l}\left(\frac{dv_h^n}{dx}\right)^2dx+h\sum_{n=1}^{T/h}\int_{-l}^{l}\left(\frac{v_h^n-v_h^{n-1}}{h}\right)^2dx<C_0, \tag{9}$$

где C_0 — постоянная, не зависящая от h и l.

Обозначим через $\bar v_h(x,t)$ функцию в Q_l, которая при $t=nh$ равна $v_h^n(x)$ и линейна по t при $(n-1)h<t<nh$. Из (9) нетрудно получить

$$\left\|\frac{\partial^2\bar v_h}{\partial x^2}\right\|_{L_2(Q_l)}+\|\bar v_h\|_{W_2^{(1)}(Q_l)}<C_1, \tag{10}$$

где C_1 не зависит от h и l.

Из (10) следует, что существует подпоследовательность h_j такая, что $\{\bar v_{h_j}\}$ сходится сильно в $L_2(Q_l)$ и слабо в $W_2^{(1)}(Q_l)$ к $v(x,t)\in W_2^{(1)}(Q_l)$, $\{\partial^2\bar v_{h_j}/\partial x^2\}$ слабо сходится к $\partial^2v/\partial x^2\in L_2(Q_l)$ [3].

Можно доказать, что $v(x, t)$ почти всюду удовлетворяет уравнению (4), непрерывна и удовлетворяет начальным и граничным условиям.

Решение задачи Коши для уравнения (4) найдем как предел решений $v_l(x, t)$ первой краевой задачи для бесконечно расширяющейся последовательности прямоугольников Q_l $(l = 1, 2, \ldots)$.

Положим $p(x, t) = \int_0^t v(x, \tau)\, d\tau + \varphi(x)$. Можно показать, что $p(x, t)$ непрерывна, ограничена в R_T, удовлетворяет уравнению и имеет производные, указанные в теореме.

Лемма. *Если $p_1(x, t)$ и $p_2(x, t)$ — два решения уравнения* (2), *причем $p_1(x, 0) = \varphi_1(x)$, $p_2(x, 0) = \varphi_2(x)$, и если существуют непрерывные производные $\partial p_i / \partial t$, $\partial p_i / \partial x$, $\partial^2 p_i / \partial x^2 \in L_2(R_T)$ и обобщенные производные $\partial^2 p_i / \partial x\, \partial t \in L_2(R_T)$ $(i = 1, 2)$, то справедливо неравенство*

$$\left\| \frac{\partial (p_1 - p_2)}{\partial x} \right\|^2_{L_2(R_T)} + \left\| \frac{\partial (p_1 - p_2)}{\partial t} \right\|^2_{L_2(R_T)} < C \int_{-\infty}^{\infty} (\varphi_1' - \varphi_2')^2\, dx, \qquad (11)$$

где $C = \text{const}$ не зависит от φ_1 и φ_2.

Теорема 2. *Если $\varphi(x)$ ограничена на всей прямой и имеет обобщенную производную $\varphi'(x) \in L_2(-\infty, \infty)$, то существует единственное непрерывное, ограниченное в R_T решение $p(x, t)$ уравнения* (2) *при условии* (3), *имеющее при $t > 0$ непрерывные производные $\partial p/\partial t$, $\partial p/\partial x$ и $\partial^2 p/\partial x^2$.*

Для доказательства надо рассмотреть последовательность функций $\varphi_k(x)$ со следующими свойствами:

а) $\varphi_k(x)$ имеет три обобщенные производные из $L_2(-\infty, \infty)$;

б) $|\varphi_k(x)| < M$, где M не зависит от k;

в) $\varphi_k'(x) \to \varphi'(x)$ в $L_2(-\infty, \infty)$ при $k \to \infty$ и при любом x_0 $\varphi_k(x_0) \to \varphi(x_0)$.

Пусть $p_k(x, t)$ — построенное в теореме 1 решение уравнения (2) при условии $p_k(x, 0) = \varphi_k(x)$. Применяя оценку (11) к любым двум функциям из последовательности $\{p_k(x, t)\}$, нетрудно получить, что $\{p_k(x, t)\}$ сильно сходится в $W_2^{(1)}(\Omega)$ к $p(x, t) \in W_2^{(1)}(\Omega)$ (здесь Ω — произвольная ограниченная область из R_T).

Ясно, что $p(x, t)$ удовлетворяет уравнению (2). Можно показать, что функция $p(x, t)$ непрерывна, ограничена в R_T и имеет при $t > 0$ непрерывные производные $\partial p/\partial t$, $\partial p/\partial x$ и $\partial^2 p/\partial x^2$; при $t = 0$ $p(x, 0) = \varphi(x)$.

Единственность решения с указанными свойствами можно доказать аналогично тому, как это доказывается для уравнения теплопроводности ([7]).

Институт химической физики
Академии наук СССР

Поступило
28 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Г. И. Баренблатт, А. П. Крылов, Изв. АН СССР, ОТН, № 2, 5 (1955). [2] Г. И. Баренблатт, А. П. Крылов, Изв. АН СССР, ОТН, № 2, 14 (1955). [3] С. Л. Соболев, Некоторые применения функционального анализа в математической физике, Л., 1950. [4] E. Rothe, Math. Ann., **102**, 650 (1930). [5] Дж. Сансоне, Обыкновенные дифференциальные уравнения, 2, ИЛ, 1954. [6] О. А. Ладыженская, Смешанная задача для гиперболического уравнения, 1953. [7] А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Уравнения математической физики, 1951.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

МАТЕМАТИКА

А. А. КОЗМАНОВА

ВЫВОД УРАВНЕНИЯ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ТЕОРИИ НЬЮТОНОВА ПОТЕНЦИАЛА

(Представлено академиком М. А. Лаврентьевым 5 IV 1957)

Под обратной задачей потенциала мы разумеем задачу отыскания односвязной области D, заполненной веществом данной постоянной плотности с данным внешним потенциалом V_e. Функцию $\mathbf{r}(x, y, z) = X(x, y, z)\,\mathbf{i} + Y(x,y,z)\mathbf{j} + Z(x, y, z)\,\mathbf{k}$, отображающую сферу единичного радиуса с центром в начале координат на область D, будем называть решением этой обратной задачи. В настоящей работе для пространства трех измерений получено нелинейное интегро-дифференциальное уравнение обратной задачи потенциала, обобщающее интегральное уравнение обратной задачи для двумерного пространства ([1]) в предположении, что отображающая функция $\mathbf{r}(x,y,z)$ является потенциально-гармонической ([2]) вне отображаемой сферы. Векторная функция $\vec{\varphi}(x, y, z)$ называется потенциально-гармонической в области T, если в этой области $\operatorname{div}\vec{\varphi}(x, y, z)=0$ и $\operatorname{rot}\vec{\varphi}(x, y, z) = 0$.

Если $\vec{\varphi}(x, y, z)$ — потенциально-гармоническая функция в области, содержащей $T + \sigma$; ρ — расстояние между точками $M(\xi, \eta, \zeta)$ и $M_1(x, y, z)$; $\mathbf{n}$ — единичный вектор внешней нормали к σ, то

$$\frac{1}{4\pi}\iint_{\sigma}\left[\operatorname{grad}\frac{1}{\rho(\xi, \eta, \zeta, x, y, z)}\,\mathbf{n}(\xi, \eta, \zeta)\,\vec{\varphi}(\xi, \eta, \zeta)\right]d\sigma = \begin{cases}\vec{\varphi}(x, y, z), & (x, y, z) \in T,\\ 0, & (x, y, z) \in T',\end{cases} \tag{1}$$

где T' — область, дополняющая $T + \sigma$ до всего пространства; под знаком интеграла стоит определенное в ([3]) тройное произведение векторов: $[\mathbf{abc}] = -(\mathbf{b}\cdot)\mathbf{a} + (\mathbf{ca})\mathbf{b} - (\mathbf{ab})\mathbf{c}$.

Эта формула дана А. В. Бицадзе ([2]), но в другой форме.

Пользуясь понятием тройного произведения векторов, преобразуем другие формулы, относящиеся к теории интеграла типа Коши, данные А. В. Бицадзе ([2]). Если вектор $\vec{\varphi}(x, y, z)$ задан лишь на поверхности σ и его компоненты удовлетворяют условию $H(\alpha)$, $0 < \alpha \leqslant 1$, то интеграл, аналогичный интегралу типа Коши, имеет вид

$$\Phi(x, y, z) = \frac{1}{4\pi}\iint_{\sigma}\left[\operatorname{grad}\frac{1}{\rho(\xi, \eta, \zeta, x, y, z)}\,\mathbf{n}(\xi, \eta, \zeta)\,\vec{\varphi}(\xi, \eta, \zeta)\right]d\sigma. \tag{2}$$

Если точка (x_0, y_0, z_0) принадлежит поверхности σ, то, обозначив через $\vec{\Phi}^{+}(x_0, y_0, z_0)$ и $\vec{\Phi}^{-}(x_0, y_0, z_0)$ предельные значения $\vec{\Phi}(x, y, z)$, когда точка (x, y, z) приближается к (x_0, y_0, z_0), оставаясь, соответственно, внутри или вне T, будем иметь:

$$\vec{\Phi}^{+}(x_0,\ y_0,\ z_0) = \frac{1}{2}\vec{\varphi}(x_0,\ y_0,\ z_0) +$$

$$+ \frac{1}{4\pi}\iint\limits_{\sigma}\left[\operatorname{grad}\frac{1}{\rho(\xi,\ \eta,\ \zeta,\ x_0,\ y_0,\ z_0)}\,\mathbf{n}(\xi,\ \eta,\ \zeta)\,\vec{\varphi}(\xi,\ \eta,\ \zeta)\right]d\sigma; \qquad (3)$$

$$\vec{\Phi}^{-}(x_0,\ y_0,\ z_0) = -\frac{1}{2}\vec{\varphi}(x_0,\ y_0,\ z_0) +$$

$$+ \frac{1}{4\pi}\iint\limits_{\sigma}\left[\operatorname{grad}\frac{1}{\rho(\xi,\ \eta,\ \zeta,\ x_0,\ y_0,\ z_0)}\,\mathbf{n}(\xi,\ \eta,\ \zeta)\,\vec{\varphi}(\xi,\ \eta,\ \zeta)\right]d\sigma. \qquad (4)$$

Интегралы, стоящие в правых частях, существуют в смысле главного значения.

Пусть дан внешний потенциал V_e, возбуждаемый веществом, заполняющим с данной постоянной плотностью (мы примем ее равной единице) некоторую искомую область D трехмерного пространства, которая мыслится конечной, односвязной, содержащей внутри себя начало координат и имеющей кусочно-гладкую границу S. Обозначм через D' область, дополняющую $D + S$ до всего пространства. Пусть $\mathbf{U}_e = \operatorname{grad} V_e$.

Очевидно,

$$V_i = -{}^2/_3\,\pi(x^2 + y^2 + z^2) + W(x,\ y,\ z), \qquad (5)$$

где $W(x,\ y,\ z)$ — функция, гармоническая в D.

На границе S области D имеет место

$$\operatorname{grad} V_i = \operatorname{grad} V_e,$$

или

$$-{}^4/_3\,\pi\mathbf{r} + \operatorname{grad} W = \mathbf{U}_e, \qquad (6)$$

где $\mathbf{r} = x\mathbf{i} + y\mathbf{j} + z\mathbf{k}$.

Используя (1), получим

$$\frac{1}{4\pi}\iint\limits_{S}\left[\operatorname{grad}\frac{1}{\rho(x,\ y,\ z,\ \xi,\ \eta,\ \zeta)}\,\mathbf{n}(x,\ y,\ z)\,\frac{4}{3}\,\pi\mathbf{r}(x,\ y,\ z)\right]dS =$$

$$= \mathbf{U}_e(\xi,\ \eta,\ \zeta), \quad (\xi,\ \eta,\ \zeta) \in D'. \qquad (7)$$

Если $M(x_0,\ y_0,\ z_0) \in S$, то, принимая во внимание (4), получим из (7):

$$\mathbf{U}_e(x_0,\ y_0,\ z_0) = -\frac{1}{2}\left(\frac{4}{3}\,\pi\mathbf{r}(x_0,\ y_0,\ z_0)\right) +$$

$$+ \frac{1}{4\pi}\iint\limits_{S}\left[\operatorname{grad}\frac{1}{\rho(x,\ y,\ z,\ x_0,\ y_0,\ z_0)}\,\mathbf{n}(x,\ y,\ z)\,\frac{4}{3}\,\pi\mathbf{r}(x,\ y,\ z)\right]dS. \qquad (8)$$

Пусть функция $\mathbf{r}(x,\ y,\ z) = X(x,\ y,\ z)\,\mathbf{i} + Y(x,\ y,\ z)\,\mathbf{j} + Z(x,\ y,\ z)\,\mathbf{k}$, потенциально-гармоническая в области, содержащей $T' + \sigma$, где T' — область, дополняющая до всего пространства единичную сферу T с центром в начале координат с границей σ, осуществляет отображение единичной сферы T с центром в начале координат на искомую область D, кроме того, $\mathbf{r}$ удовлетворяет условию $H(\alpha)$, $0 < \alpha \leqslant 1$.

Если полагать, что $\mathbf{r}(x,\ y,\ z) = X(x,\ y,\ z)\,\mathbf{i} + Y(x,\ y,\ z)\,\mathbf{j} + Z(x,\ y,\ z)\,\mathbf{k} = X_1(\theta,\ \varphi)\,\mathbf{i} + Y_1(\theta,\ \varphi)\,\mathbf{j} + Z_1(\theta,\ \varphi)\,\mathbf{k}$, где θ и φ — сферические координаты точки на единичной сфере T, а точка $M'(x',\ y',\ z')$ — та точка на T, которой соответствует точка $(x_0,\ y_0,\ z_0)$ на поверхности S, то (8) можно представить в виде

$$\mathbf{U}_e[X(x',\ y',\ z'),\quad Y(x',\ y',\ z'),\quad Z(x',\ y',\ z')] =$$

$$= -\frac{4}{6}\pi\mathbf{r}[X(x',\ y',\ z'),\quad Y(x',\ y',\ z'),\quad Z(x',\ y',\ z')] +$$

$$+\frac{1}{4\pi}\iint_\sigma\left[\operatorname{grad}\frac{1}{\rho(\bar{M}''\bar{M}')}[\mathbf{r}_\theta\mathbf{r}_\varphi]\frac{4}{3}\pi\mathbf{r}(X_1(\theta,\varphi),Y_1(\theta,\varphi)Z_1(\theta,\varphi)\right]\frac{d\sigma}{\sin\theta} -$$

$$-\frac{1}{4\pi}\iint_\sigma\left[\operatorname{grad}\frac{1}{\rho(MM')}\mathbf{n}\frac{4}{3}\pi\mathbf{r}(X_1(\theta,\ \varphi),\ Y_1(\theta,\ \varphi),\ Z_1(\theta,\varphi)\right]d\sigma +$$

$$+\frac{1}{4\pi}\iint_\sigma\left[\operatorname{grad}\frac{1}{\rho(MM')}\mathbf{n}\frac{4}{3}\pi\mathbf{r}(X_1(\theta,\ \varphi),\ Y_1(\theta,\varphi),\ Z_1(\theta,\ \varphi))\right]d\sigma; \qquad (9)$$

$\mathbf{n}$ — единичный вектор внешней нормали к σ; $\bar{M}''$ — точка с координатами $\{X_1(\theta,\varphi),\ Y_1(\theta,\varphi),\ Z_1(\theta,\varphi)\}$; $\bar{M}'$ — точка с координатами $\{X(x',\ y',\ z'),\ Y(x',\ y',\ z'),\ Z(x',\ y',\ z')\}$; M — переменная точка на σ. В силу (3) первое и последнее слагаемые в правой части (9) равны.

Пусть

$$\frac{1}{4\pi}\iint_\sigma\left[\operatorname{grad}\frac{1}{\rho(\bar{M}''\bar{M}')}[\mathbf{r}_\theta\mathbf{r}_\varphi]\frac{4}{3}\pi\mathbf{r}(X_1,\ Y_1,\ Z_1)\frac{d\sigma}{\sin\theta} -\right.$$

$$\left.-\frac{1}{4\pi}\iint_\sigma\left[\operatorname{grad}\frac{1}{\rho(MM')}\mathbf{n}\frac{4}{3}\pi\mathbf{r}(X_1,\ Y_1,\ Z_1)\right]d\sigma = \mathbf{P}(x',\ y',\ z'),\right.$$

причем интегралы понимаем в смысле главного значения.

Тогда, в силу (1), для $(\xi,\ \eta,\ \zeta)\in T'$ имеем

$$\frac{1}{4\pi}\iint_\sigma\left[\operatorname{grad}\frac{1}{\rho(x',\ y',\ z',\ \xi,\ \eta,\ \zeta)}\mathbf{n}(x',\ y',\ z')\mathbf{U}_e(X(x',\ y',\ z'),\right.$$

$$\left.Y(x',\ y',\ z'),\ Z(x',\ y',\ z'))\right]d\sigma = \qquad (10)$$

$$=\frac{4}{3}\pi\mathbf{r}(\xi,\ \eta,\ \zeta)+\frac{1}{4\pi}\iint_\sigma\left[\operatorname{grad}\frac{1}{\rho(x',\ y',\ z',\ \xi,\ \eta,\ \zeta)}\mathbf{n}(x',\ y',\ z')\mathbf{P}(x',\ y',\ z')\right]d\sigma.$$

Таким образом, мы получили интегро-дифференциальное уравнение (10) для данной обратной задачи потенциала. Функция $\mathbf{r} = X(\xi,\eta,\zeta)\,\mathbf{i} + Y(\xi,\eta,\zeta)\,\mathbf{j} + Z(\xi,\eta,\zeta)\,\mathbf{k}$, отображающая единичную сферу T с центром в начале координат на искомую область D, является искомой.

Для двумерного случая интеграл, аналогичный последнему интегралу в (10), равен нулю. Это значительно упрощает уравнение обратной задачи потенциала.

Полученное нами уравнение легко обобщается на случай n-мерного пространства.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
4 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. К. Иванов, ДАН, **105**, № 3, 409 (1955). [2] А. В. Бицадзе, Изв. АН СССР, сер. матем., **17**, 525 (1953). [3] В. К. Иванов, Матем. сборн., **40** (82), 3 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

МАТЕМАТИКА

Член-корреспондент АН СССР А. И. МАЛЬЦЕВ

О ПРОИЗВОДНЫХ ОПЕРАЦИЯХ И ПРЕДИКАТАХ

Пусть A—алгебра с основными операциями $f_i(x_1, \ldots, x_{m_i})$, $i = 1, 2, \ldots$ Основным типом производных операций, определенных на A, являются термы или многочлены. Но операции f_i можно рассматривать и как предикаты $P_i(x_1, \ldots, x_{m_i}, y)$, определенные на A и означающие, что $f_i(x_1, \ldots, x_{m_i}) = y$. Каждая правильно образованная формула $\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_n)$ узкого исчисления предикатов (УИП), составленная из предикатных символов P_i и содержащая свободные предметные переменные $x_1, \ldots, x_n$, может рассматриваться как производный предикат на A. Может случиться, что $\mathfrak{A}$ будет представлять на A операцию в указанном выше смысле. Тем самым помимо образования термов возникает еще один способ для получения новых операций на A.

В n°1 мы устанавливаем общий вид операций, получаемых с помощью формул УИП в классе алгебр, характеризуемых универсальными аксиомами. В n°2 дается абстрактная характеристика предикатов, представимых конъюнкциями универсальных формул УИП, а в n°3 полученные результаты применяются к нахождению общего вида производных операций, удовлетворяющих некоторым дополнительным требованиям.

n°1. Пусть для произвольной формулы $\mathfrak{A}$ УИП со свободными переменными $x_1, \ldots, x_m$, y символ $\Phi(\mathfrak{A})$ обозначает выражение

$$(x_1) \ldots (x_m)(u)(v)(\exists y)[\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, y) \&$$

$$\& (\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, u) \& \mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, v) \to u = v)].$$

Формулы вида $(y_1) \ldots (y_p)\, \mathfrak{B}(x_1, \ldots, x_n, y_1, \ldots, y_p)$, где $\mathfrak{B}$ кванторов не содержит, будем называть универсальными, а формулы, не содержащие свободных переменных, будем называть аксиомами.

Теорема 1. *Пусть $\mathfrak{K}$ — конъюнкция конечного или бесконечного числа универсальных аксиом, $\mathfrak{A}$ — формула УИП со свободными предметными переменными $x_1, \ldots, x_m$, y, причем аксиомы из $\mathfrak{K}$ и $\mathfrak{A}$ содержат лишь предикатные символы $P_1, \ldots, P_s$. Если выражение*

$$\Phi(P_1) \& \ldots \& \Phi(P_s) \& \mathfrak{K} \to \Phi(\mathfrak{A}) \qquad (1)$$

является доказуемой формулой УИП, то найдутся такие формулы $\mathfrak{A}_j(x_1, \ldots, x_m)$ и термы $g_j(x_1, \ldots, x_m)$, $j = 1, \ldots, t$, составленные из символов операций, отвечающих предикатам P_i, что формулы

$$\mathfrak{A}_1(x_1, \ldots, x_m) \vee \ldots \vee \mathfrak{A}_t(x_1, \ldots, x_m), \qquad (2)$$

$$\mathfrak{A}_i(x_1, \ldots, x_m) \& \mathfrak{A}_j(x_1, \ldots, x_m) \sim g_i(x_1, \ldots, x_m) = g_j(x_1, \ldots, x_m), \qquad (3)$$

$$\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, y) \sim$$

$$\sim [(\mathfrak{A}_1(x_1 \ldots, x_m) \sim y = g_1(x_1, \ldots, x_m)) \& \ldots \& (\mathfrak{A}_t \sim y = g_t)], \qquad (4)$$

будут следствиями аксиом $\mathfrak{S} = \{\Phi(P_1), \ldots, \Phi(P_s), \mathfrak{K}\}$.

Для доказательства обозначим через h_α всевозможные термы от переменных $x_1, \ldots, x_m$ и рассмотрим систему предложений $\mathfrak{S}_1 = \{\sim \{\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, h_\alpha), \mathfrak{S}\}$. Допустим, что эта система имеет некоторую модель A. Ввиду аксиом $\Phi(P_1), \ldots, \Phi(P_s)$ модель A будет алгеброй с операциями $f_1, \ldots, f_s$, отвечающими предикатам $P_1, \ldots, P_s$. Подалгебра B, порожденная в A элементами $x_1, \ldots, x_m$, будет, ввиду универсальности аксиом системы $\mathfrak{K}$, также моделью для $\mathfrak{S}_1$. Поскольку B удовлетворяет посылке выражения (1), то в B найдется элемент $y = h_\lambda$, для которого $\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, h_\lambda)$ будет истинно, вопреки допущению. Из противоречивости $\mathfrak{S}_1$ вытекает противоречивость ее подходящей конечной части, т. е. из аксиом $\mathfrak{S}$ для подходящих термов $g_1 = h_{\alpha_1}, \ldots, g_t = h_{\alpha_t}$ вытекает формула

$$\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, y) \to y = g_1 \vee \ldots \vee y = g_t. \qquad (5)$$

Полагая теперь

$$\mathfrak{A}_i(x_1, \ldots, x_m) = (z)(\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, z) \sim y = g_i(x_1, \ldots, x_m)) \quad (i = 1, \ldots, t),$$

получим (2), (3), (4). Действительно, пусть $x_1, \ldots, x_m$ — произвольные элементы алгебры, удовлетворяющей аксиомам $\mathfrak{K}$. По условию найдется элемент y, для которого $\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, y)$ истинно. Из (5) следует, что $y = g_\lambda(x_1, \ldots, x_m)$ для некоторого λ. Поэтому $\mathfrak{A}_\lambda(x_1, \ldots, x_m)$ истинно, и (2) доказано. Пусть для некоторых $x_1, \ldots, x_m, y$ выражение $\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, y)$ ложно. Тогда найдутся z, λ, для которых $\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, z)$ истинно, $z = g_\lambda(x_1, \ldots, x_m)$, $z \neq y$, а потому истинно и $\mathfrak{A}_\lambda(x_1, \ldots, x_m)$. Тогда выражение $\mathfrak{A}_\lambda(x_1, \ldots, x_m) \sim y = g_\lambda(x_1, \ldots, x_m)$ ложно. Вместе с ним ложна и вся правая часть эквивалентности (4). Таким образом, из ложности левой части формулы (4) вытекает ложность ее правой части. Аналогично доказываются обратное утверждение и формула 3.

n°2. Пусть K — некоторый класс абстрактных моделей вида $\langle M; P_1, \ldots, P_s\rangle$. Предположим, что на каждой модели класса K задан каким-либо способом, не обязательно формулой УИП и не обязательно единственным способом, еще предикат $P(x_1, \ldots, x_n)$. В качестве примера можно взять предикат «x несравненно меньше y», имеющий смысл в каждой упорядоченной группе, хотя он и не может быть выражен формулой УИП. Назовем P инвариантным относительно перехода к K-подмоделям, если из истинности $P(x_1, \ldots, x_n)$ в K-модели, содержащей $x_1, \ldots, x_n$, следует истинность $P(x_1, \ldots, x_n)$ во всякой ее K-подмодели, содержащей $x_1, \ldots, x_n$. Аналогично, предикат P назовем инвариантным относительно перехода к K-надмоделям, если из истинности $P(x_1, \ldots, x_n)$ в некоторой K-модели M следует истинность $P(x_1, \ldots, x_n)$ во всякой K-модели, содержащей M в качестве своей подмодели. Предикат P будем называть формульным, если существует формула УИП $\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_n)$, для которой $P(x_1, \ldots, x_n) \sim \mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_n)$ на каждой K-модели. Очевидно, инвариантность P относительно перехода к подмоделям равносильна инвариантности $\sim P$ относительно перехода к надмоделям. Формульный предикат, инвариантный относительно перехода к надмоделям, А. Робинсон ([3]) называет устойчивым на K.

Предикат $P(x_1, \ldots, x_n)$, истинность или ложность которого определены не обязательно для всех $x_1, \ldots, x_n$ из некоторого множества M, назовем частичным предикатом на M. Отображение σ множества M с частичным предикатом P в множество N с одноименным предикатом называется P-гомоморфизмом, если из истинности $P(x_1, \ldots, x_n)$ в M следует определенность и истинность $P(x_1^\sigma, \ldots, x_n^\sigma)$. Условимся говорить что множество M P-вкладывается в N отображением σ, если σ отображает M на M^σ одно-однозначно и если из определен-

ности $P(x_1, \ldots, x_n)$ на M следует определенность $P(x_1^\sigma, \ldots, x_n^\sigma)$ на N и его эквивалентность с $P(x_1, \ldots, x_n)$.

Теорема 2. *Для того чтобы на классе K^* моделей с основными предикатами $P_1, \ldots, P_s$, P имела место формула*

$$P(x_1, \ldots, x_n) \sim \& (x_{n+1}) \ldots (x_{p_\alpha}) \mathfrak{B}_\alpha (x_1, \ldots, x_n, x_{n+1}, \ldots, x_{p_\alpha}), \quad (6)$$

в которой конъюнкция может быть бесконечной, а $\mathfrak{B}_\alpha$ — открытые формулы УИП, не содержащие знака P, необходимо и достаточно, чтобы класс K^* обладал следующими свойствами: если σ есть $(P_1, \ldots, P_s)$-изоморфизм некоторой $(P_1, \ldots, P_s)$-модели M, снабженной дополнительным частичным предикатом P, на подходящую K^*-модель M^* и в то же время каждая конечная $(P_1, \ldots, P_s, P)$-подмодель частичной модели M вложима в некоторую K^*-модель, то σ есть P-гомоморфизм M на M^*.

Необходимость. Пусть на M^* имеет место формула (6) и для некоторых $a_1, \ldots, a_n$ из M выражение $P(a_1, \ldots, a_n)$ определено, а $P(a_1^\sigma, \ldots, a_n^\sigma)$ ложно. Поскольку σ есть $(P_1, \ldots, P_s)$-изоморфизм, формулы $\mathfrak{B}_\varkappa$ символа P не содержат, то на M выражение, стоящее в правой части эквивалентности (6), ложно. Поэтому найдутся такое λ и такие $a_{n+1}, \ldots, a_p$ в M, что $\mathfrak{B}_\lambda(a_1 \ldots, a_p)$ будет ложно. По условию подмодель M_λ, состоящая в M из элементов $a_1, \ldots, a_p$, вкладывается в некоторую K^*-модель N, в которой для P имеет место выражение (6). Так как $\mathfrak{B}_\lambda(a_1, \ldots, a_p)$ ложно, то $P(a_1, \ldots \ldots, a_n)$ в N, а потому и в M также ложно.

Достаточность. Обозначим через $\mathfrak{A}_\lambda(x_1, \ldots, x_n)$ всевозможные универсальные формулы, не содержащие символа P, для которых в K^* выполнено соотношение

$$(x_1) \ldots (x_n) [P(x_1, \ldots, x_n) \to \mathfrak{A}_\lambda (x_1, \ldots, x_n)]. \quad (7)$$

Допустим, что существует K^*-модель M^*, в которой выполнена система $\{\mathfrak{A}_\lambda(a_1, \ldots, a_n), \sim P(a_1, \ldots, a_n)\}$, где $a_1, \ldots, a_n$ — индивидуальные константы. Пусть M есть та же модель M^*, но с измененным предикатом P: в M полагаем $P(a_1, \ldots, a_n)$ истинным, а для остальных значений аргументов считаем P неопределенным. Тождественное отображение σM на M^* есть $(P_1, \ldots, P_s)$-изоморфизм. Если бы каждая конечная подмодель модели M была вложима в подходящую K^*-модель, то по условию отображение σ было бы гомоморфизмом, чего нет, так как в M выражение $P(a_1, \ldots, a_n)$ истинно, а в M^* ложно. Поэтому найдется конечная подмодель M_0 модели M, не вложимая ни в какую K^*-модель. Пусть диаграмма ([2]) модели M_0 есть $P(a_1, \ldots, a_n) \& R(a_1, \ldots, a_n, \ldots, a_q)$, где R — открытая формула, не содержащая символа P. В K^* имеем $P(a_1, \ldots, a_n) \to (a_{n+1}) \ldots (a_q)\ \overline{R}$, т. е. для некоторого λ имеем

$$\mathfrak{A}_\lambda(x_1, \ldots, x_n) = (a_{n+1}) \ldots (a_q)\, \overline{R}(x_1, \ldots, x_n, a_{n+1}, \ldots, a_q). \quad (8)$$

Но в M^* имеем одновременно $\mathfrak{A}_\lambda(a_1, \ldots, a_n)$ и $R(a_1, \ldots, a_n, a_{n+1}, \ldots, a_q)$, что противоречит (8). Это показывает, что модель M^* не существует, т. е. в K^* из $\&\mathfrak{A}_\lambda(a_1, \ldots, a_n)$ вытекает $P(a_1, \ldots, a_n)$, что вместе с (7) дает (6).

Беря в теореме 2 в качестве P 0-местный предикат и обозначая через L совокупность тех K^*-моделей, на которых предикат P истинен, приходим к теореме А. Тарского ([4]): подкласс L моделей класса K тогда и только тогда выделяется из K системой универсальных аксиом, когда из вложимости любой конечной подмодели произвольной K-модели M в подходящую L-модель следует, что M есть L-модель.

Предполагая в теореме 2 предикат P формульным, получим в качестве следствия теорему А. Робинсона ([3]): для того чтобы формульный предикат $\mathfrak{A}$ на аксиоматизируемом классе моделей K был эквивалентен универсальному формульному предикату, необходимо и достаточно, что-

бы предикат $\mathfrak{A}$ был инвариантным относительно перехода к K-подмоделям.

n° 3. Открытые формулы являются простейшими формульными предикатами, инвариантными относительно перехода к под- и надмоделям в любых классах K. Если класс K характеризуется универсальными аксиомами, то открытые формулы будут единственными формульными предикатами, обладающими указанными свойствами. Однако в классе алгебр это уже перестает быть справедливым, так как требуемой инвариантностью обладают все термы.

Теорема 3. *Если в универсально аксиоматизируемом классе алгебр K формула $\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_n)$ является предикатом, инвариантным относительно перехода к над- и подалгебрам, то $\mathfrak{A}$ эквивалентна в K открытой формуле, составленной из выражений вида $g = h$, где g, h — некоторые термы.*

В силу второго следствия теоремы 2 для $\mathfrak{A}$ в классе K имеем представление $\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_n) \backsim (y_1) \ldots (y_p)\, \mathfrak{B}(x_1, \ldots, x_n, y_1, \ldots, y_p)$. Пусть $a_1, \ldots, a_n$ — элементы произвольной K-алгебры A и B — подалгебра, порожденная в A элементами $a_1, \ldots, a_n$. По условию, значение $\mathfrak{A}(a_1, \ldots, a_n)$ в A совпадает с значением этого выражения в B, т. е. в K имеем

$$\& \mathfrak{B}(a_1, \ldots, a_n, g_1^{\vee}, \ldots, g_p^{\vee}) \to \mathfrak{A}(a_1, \ldots, a_n), \tag{9}$$

где конъюнкция берется по всевозможным наборам термов $g_1^{\vee}, \ldots, g_p^{\vee}$. Поскольку формула (9) должна следовать из системы аксиом, определяющей K, то она должна иметь место уже для конъюнкции конечного числа членов, что и требовалось.

Предикат P, определенный на классе моделей K, назовем мультипликативно инвариантным, если $P(\langle a_1, b_1\rangle, \ldots, \langle a_n, b_n\rangle)$ эквивалентно $P(a_1, \ldots, a_n) \& P(b_1, \ldots, b_n)$, где $\langle a_i, b_i\rangle$ — элементы прямого произведения K-моделей A, B ($a_i \in A$, $b_i \in B$), при условии, что $A \times B \in K$.

Теорема 4. *В квазипримитивном классе* [1] *алгебр K формульный предикат $\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, y)$ является мультипликативно инвариантной операцией тогда и только тогда, когда $\mathfrak{A}$ представляется термом.*

Согласно теореме 1 для $\mathfrak{A}$ имеет место формула (5). Если каждая из формул $\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, y) \to y = g_i(x_1, \ldots, x_m)$ на K не выполняется, то существуют K-алгебры A_i, содержащие $a_1^i, \ldots, a_m^i, b^i$, в которых $\mathfrak{A}(a_1^i, \ldots, a_m^i, b^i)$ истинно и $b^i \neq g_i(a_1^i, \ldots, a_m^i)$. Полагая $a_\alpha = \langle a_\alpha^1, \ldots, a_\alpha^t\rangle$, в $A_1 \times \ldots \times A_t$ получим $\mathfrak{A}(a_1, \ldots, a_m, b)$ и $b \neq g_i(a_1, \ldots, a_m)$, $i = 1, \ldots, t$ в противоречии с (5).

Теорема 5. *Для того чтобы производная операция, представляемая на квазипримитивном классе алгебр K формулой $\mathfrak{A}(x_1, \ldots, x_m, y)$, была термом, необходимо и достаточно, чтобы она была гомоморфно инвариантной, т. е. чтобы для любого гомоморфизма σ K-алгебры A на произвольную K-алгебру B из истинности $\mathfrak{A}(a_1, \ldots, a_m, a)$ в A следовала истинность $\mathfrak{A}(a_1^\sigma, \ldots, a_m^\sigma, a^\sigma)$ в B.*

Рассмотрим K-свободную алгебру A с свободными порождающими $a_1, \ldots, a_m, \ldots$ [1]. По условию найдется терм $g(a_1, \ldots, a_m)$, для которого $\mathfrak{A}(a_1, \ldots, a_m, g)$ истинно. Так как существует гомоморфизм A в любую K-алгебру B, в которой a_i^σ можно выбрать произвольно, то в любой K-алгебре $\mathfrak{A}(a_1, \ldots, a_m, g)$ истинно, т. е. в K имеем $\mathfrak{A}(a_1, \ldots, a_m, a) \backsim a = g(a_1, \ldots, a_m)$.

Поступило
14 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Мальцев, ДАН, **108**, № 2, 187 (1956) [2] A. Robinson, Indag. Math., **18**, № 1, 47 (1956). [3] A. Robinson, J. Symb. Logic, **21**, № 1, 33 (1956). [4] A. Tarski, Proc. Acad. v. Wetensch., **57**, № 5, 582 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ГИДРАВЛИКА

С. Н. БУЗИНОВ

К ВОПРОСУ ОБ ОПРЕДЕЛЕНИИ ОСТАТОЧНОЙ НЕФТЕНАСЫЩЕННОСТИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 23 IV 1957)

При вытеснении нефти водою образуется зона, где одновременно существуют две жидкости — нефть и вода. При вытеснении водой нефти из пласта дебит нефти все время падает и наконец становится равным нулю. Однако в пласте существует еще некоторое количество нефти. Эта нефть находится в неподвижном, капиллярно-удерживаемом состоянии. В данной работе рассматривается вопрос об определении этой капиллярно-удерживаемой («остаточной») нефтенасыщенности.

Полагаем, что в пористой среде, где одновременно находятся две жидкости, вектор скорости фильтрации нефти определяется уравнением Дарси

$$\mathbf{w}_н = -\frac{k_н(\sigma)}{\mu_н}\operatorname{grad} P_н. \tag{1}$$

Для вектора скорости фильтрации воды имеет место такое же уравнение

$$\mathbf{w}_в = -\frac{k_в(\sigma)}{\mu_в}\operatorname{grad} P_в, \tag{2}$$

где $P_н$ и $P_в$ — приведенные давления:

$$P_н = p_н + \gamma_н z, \tag{3}$$

$$P_в = p_в + \gamma_в z; \tag{4}$$

$p_н$, $p_в$ — соответственно давления в нефтяной и водяной фазах; $\gamma_н$, $\gamma_в$ — объемные веса соответственно нефти и воды; z — вертикальная ось, направленная вверх; $\mu_н$, $\mu_в$ — вязкости соответственно нефти и воды; $k_н(\sigma)$, $k_в(\sigma)$ — коэффициенты фазовых проницаемостей соответственно нефти и воды; σ — нефтенасыщенность.

Считается, что коэффициенты фазовых проницаемостей являются экспериментальными функциями насыщенности и не зависят от скорости фильтрации.

Полагаем, что связь между давлениями в нефтяной и водяной фазах определяется соотношением

$$p_в - p_н = p_к(\sigma), \tag{5}$$

где $p_к(\sigma)$ — разность между давлением в водяной и нефтяной фазах в данной точке — называется функцией капиллярного давления.

Как установлено опытами [1], функция капиллярного давления $p_к(\sigma)$ является однозначной функцией насыщенности и имеет примерно вид кривой, изображенной на рис. 1.

Подставляя соотношения (3), (4) и (5) в уравнения (1) и (2), получим

$$\mathbf{w}_н = -\frac{k_н(\sigma)}{\mu_н}[\operatorname{grad} p_н + \operatorname{grad} \gamma_н z]; \tag{6а}$$

$$\mathbf{w}_в = -\frac{k_в(\sigma)}{\mu_в}[\operatorname{grad} p_в + \operatorname{grad} \gamma_в z]. \tag{6б}$$

При $\mathbf{w}_н = 0$ могут быть два случая:

$$k_н(\sigma) = 0; \tag{7}$$

$$\operatorname{grad} p_н + \operatorname{grad} \gamma_н z = 0. \tag{8}$$

Уравнение (7) устанавливает, что остаточная нефтенасыщенность по пласту не меняется, что находится в противоречии с экспериментальными данными, поэтому уравнение (7) исключается.

Из уравнения (5) следует, что

$$-\operatorname{grad} p_н = -\operatorname{grad} p_в + \frac{dp_к(\sigma)}{d\sigma}\operatorname{grad}\sigma. \tag{9}$$

Тогда уравнение (8) примет вид

$$\operatorname{grad} p_в - \frac{dp_к(\sigma)}{d\sigma}\operatorname{grad}\sigma + \operatorname{grad}\gamma_н z = 0. \tag{10}$$

Подставляя (10) в (6б), получим

$$\mathbf{w}_в = -\frac{k_в(\sigma)}{\mu_в}\left[\frac{dp_к(\sigma)}{d\sigma}\operatorname{grad}\sigma - \operatorname{grad}(\gamma_н - \gamma_в) z\right]. \tag{11}$$

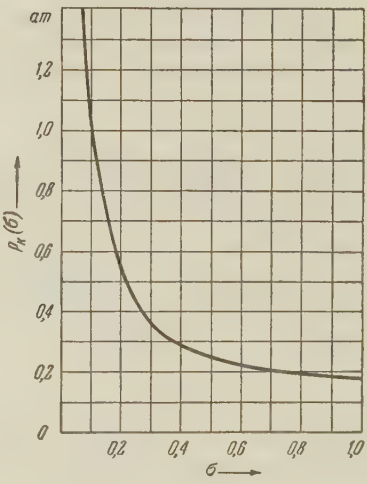


Рис. 1

Положим, что $\operatorname{grad}(\gamma_н - \gamma_в) z = 0$, что справедливо для двух случаев: для фильтрации жидкостей в горизонтальной плоскости и при равенстве объемных весов жидкостей.

Тогда уравнение (11) примет вид

$$\mathbf{w}_в = -\frac{k_в(\sigma)}{\mu_в}\frac{dp_к(\sigma)}{d\sigma}\operatorname{grad}\sigma. \tag{12}$$

Введем функцию

$$\Phi = \int \frac{k_в(\sigma)}{\mu_в} dp_к(\sigma) + \text{const}. \tag{13}$$

Очевидно,

$$-\operatorname{grad}\Phi = -\frac{k_в(\sigma)}{\mu_в}\frac{dp_к(\sigma)}{d\sigma}\operatorname{grad}\sigma,$$

откуда заключаем

$$\mathbf{w}_в = -\operatorname{grad}\Phi. \tag{14}$$

Уравнение (14) указывает, что движение одной жидкости, когда другая находится в капиллярно-удерживаемом состоянии, является потенциальным, причем потенциалом является функция Ф, определяемая соотношением (13). Это позволяет воспользоваться формулами потенциального движения жидкостей для расчета дебита жидкости при известных значениях потенциала на границах области, а также формулами для определения потенциала в любой точке области.

Так как потенциальная функция Ф связана с насыщенностью σ, то, зная значение потенциала в той или иной точке пласта, можно определить насыщенность в этой точке. Тем самым определяется остаточная насыщенность пласта.

Рассмотрим в качестве примера определение остаточной нефтенасыщенности при вытеснении нефти водой из прямолинейного пласта. Разницу в удельных весах жидкостей не учитываем.

В пласт с одной стороны нагнетается вода, с другой стороны пласта жидкость отбирается. Считаем, что фильтрующиеся жидкости несжимаемы. Направим ось x вдоль пласта, начало отсчета поместим в точке, где жидкость поступает в пласт. Длина пласта L, площадь сечения F.

Для дебита жидкости получим уравнение

$$Q = \frac{\Phi_1 - \Phi_2}{L} F, \tag{15}$$

где Φ_1 — значение потенциала в сечении $x = 0$; Φ_2 — значение потенциала в сечении $x = L$; Q — дебит жидкости.

Распределение потенциальной функции определяется уравнением

$$\Phi = \Phi_2 + \frac{Q}{F} x. \tag{16}$$

Из уравнения (16) следует

$$\frac{d\Phi}{d\sigma} d\sigma = \frac{Q}{F} dx. \tag{17}$$

Определим средневзвешенную остаточную нефтенасыщенность пласта $\bar{\sigma}$:

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{L} \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \sigma \, dx, \tag{18}$$

где σ_1 и σ_2 — соответственно насыщенности в сечениях $x = 0$ и $x = L$.

Используя уравнение (17), получим

$$\bar{\sigma} = \frac{F}{LQ} \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \sigma \frac{d\Phi}{d\sigma} d\sigma. \tag{19}$$

Из уравнения (13) следует

$$\frac{d\Phi}{d\sigma} = \frac{k_в(\sigma)}{\mu_в} \frac{dp_к}{d\sigma}.$$

Тогда уравнение (19) примет вид

$$\bar{\sigma} = \frac{F}{LQ} \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \sigma \frac{k_в(\sigma)}{\mu_в} \frac{dp_к}{d\sigma} d\sigma. \tag{20}$$

Вводя обозначения

$$k_в^*(\sigma) = \frac{k_в(\sigma)}{k}, \quad \varphi(\sigma) = \frac{\mu_в}{k p_к(1)} \Phi,$$

$$p_к^*(\sigma) = \frac{p_к}{p_к(1)}, \quad A = \frac{Q \mu_в L}{F k p_к(1)}, \tag{21}$$

где $p_к(1)$ — капиллярное давление при $\sigma = 1$, и подставляя в формулы (15) и (20), получим

$$\varphi(\sigma_1) - \varphi(\sigma_2) = A; \tag{22}$$

$$\bar{\sigma} = \frac{1}{A} \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} \sigma k_в^* \frac{dp_к^*(\sigma)}{d\sigma} d\sigma. \tag{23}$$

Для иллюстрации был выполнен расчет, позволяющий оценить влияние параметра A (иначе говоря, скорости фильтрации) на остаточную нефтенасыщенность $\bar{\sigma}$. Относительная проницаемость для воды $k_в^*$ и безразмерное капиллярное давление $p_к^*(\sigma)$ определялись по аппроксимационным формулам

$$k_в^* = \frac{(0{,}9 - \sigma)^3}{0{,}9^3},$$

$$p_к^*(\sigma) = \frac{0{,}92}{\sigma - 0{,}08}.$$

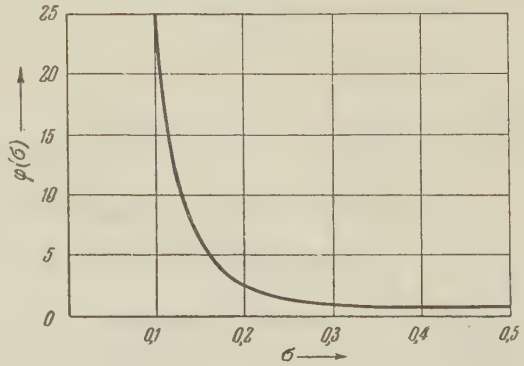


Рис. 2

Зависимость безразмерной функции φ от σ изображена на рис. 2. Рассматривая кривую зависимости $\varphi(\sigma)$, устанавливаем, что при больших значениях нефтенасыщенности σ функция $\varphi(\sigma)$ меняется незначительно, при малых значениях σ функция $\varphi(\sigma)$ резко падает с ростом σ. Это обстоятельство весьма существенно для практических расчетов, так как даже значительная ошибка в определении остаточной нефтенасыщенности на выходе мало повлияет на результаты расчетов.

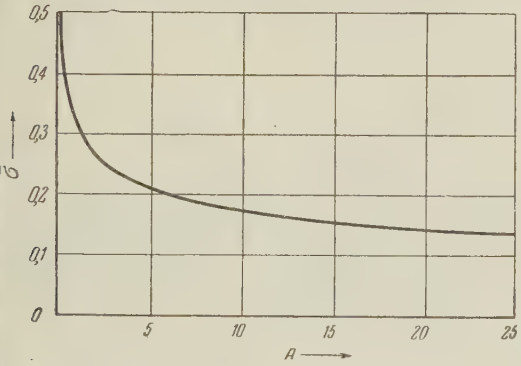


Рис. 3

График зависимости остаточной нефтенасыщенности $\bar{\sigma}$ от параметра A при $\sigma_2 = 0{,}65$ изображен на рис. 3.

Из приведенного решения следуют выводы: а) остаточная нефтенасыщенность в пласте не зависит от вязкости нефти; это положение подтверждается экспериментами [2]; б) при малых значениях параметра A остаточная нефтенасыщенность резко падает с ростом параметра A, при больших значениях параметра A нефтенасыщенность почти не зависит от A, т. е. от скорости; это положение также подтверждается экспериментами [3].

Таким образом, начиная с некоторой скорости вытеснения, дальнейшее увеличение скорости не приводит практически к увеличению дебита нефти т. е. увеличение скорости становится малоэффективным.

Московский нефтяной институт
им. И. М. Губкина

Поступило
10 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] М. Маскет, Физические основы технологии добычи нефти, 1953. [2] В. М. Барышев, Н. Д. Мархасин, Нефт. хоз., № 10 (1951). [3] В. М. Барышев, Э. И. Ибрагимов, Ал. Н. Адонин, Тр. АзНИИ ДН, в. 3, Баку (1956).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Ю. М. ЛИБЕРМАН

К ВОПРОСУ О ТИПЕ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ ПЛАСТИЧНОСТИ

(Представлено академиком Л. И. Седовым 3 IV 1957)

В. В. Соколовский [1] показал, что в случае плоского напряженного состояния при использовании условия пластичности в форме Мизеса пластическое равновесие может описываться как гиперболическими, так и эллиптическими уравнениями. В этой заметке выясняется общая связь между видом условия пластичности и типом соответствующих уравнений в плоском деформированном и плоском напряженном состояниях.

Как известно, в плоском случае условие пластичности всегда может быть записано в виде

$$S^2 = f(p), \tag{1}$$

где

$$S^2 = {}^1/_4(\sigma_x - \sigma_y)^2 + \tau_{xy}^2; \tag{2}$$

$$p = {}^1/_2(\sigma_x + \sigma_y) \tag{3}$$

два независимых инварианта тензора напряжений; f — функция, определяющая вид условия пластичности. Геометрически это условие представляет собой семейство предельных кругов Мора на плоскости σ, τ.

Мы хотим показать, что уравнения теории пластичности будут иметь гиперболический тип при тех значениях параметра p, при которых это семейство кругов имеет огибающую, параболический — когда огибающая вырождается в точку, и эллиптический при остальных значениях p (рис. 1).

Рассмотрим для этого систему уравнений пластичности и выясним, при каком условии она может иметь действительные характеристики. Для этого в уравнениях равновесия

$$\frac{\partial\sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial\tau_{xy}}{\partial y} = 0, \quad \frac{\partial\tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial\sigma_y}{\partial y} = 0$$

будем рассматривать τ_{xy} как известную функцию от σ_x и σ_y, определяемую условием пластичности (1). Тогда уравнения равновесия будут представлять собой систему двух уравнений относительно двух неизвестных σ_x и σ_y вида

$$\begin{aligned} &\frac{\partial\sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial\tau_{xy}}{\partial\sigma_x}\frac{\partial\sigma_x}{\partial y} + \frac{\partial\tau_{xy}}{\partial\sigma_y}\frac{\partial\sigma_y}{\partial y} = 0, \\ &\frac{\partial\tau_{xy}}{\partial\sigma_x}\frac{\partial\sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial\tau_{xy}}{\partial\sigma_y}\frac{\partial\sigma_y}{\partial x} + \frac{\partial\sigma_y}{\partial y} = 0. \end{aligned} \tag{4}$$

Присоединяя сюда соотношения

$$d\sigma_x = \frac{\partial\sigma_x}{\partial x}dx + \frac{\partial\sigma_x}{\partial y}dy,$$

$$d\sigma_y = \frac{\partial\sigma_y}{\partial x}dx + \frac{\partial\sigma_y}{\partial y}dy$$

получаем систему четырех уравнений относительно производных от σ_x и σ_y по x и y. Приравнивая нулю детерминант этой системы, получаем дифференциальные уравнения характеристических проекций

$$\frac{dy}{dx} = \frac{1}{2\dfrac{\partial\tau_{xy}}{\partial\sigma_y}}\left(1 \pm \sqrt{1 - 4\frac{\partial\tau_{xy}}{\partial\sigma_x}\frac{\partial\tau_{xy}}{\partial\sigma_y}}\right).$$

Для того чтобы система была гиперболической или параболической, необходимо и достаточно выполнение неравенства

$$\frac{\partial\tau_{xy}}{\partial\sigma_x}\frac{\partial\tau_{xy}}{\partial\sigma_y} \leqslant \frac{1}{4}. \qquad (5)$$

Посмотрим какие ограничения налагает это неравенство на функцию $f(p)$ в условии (1).

Пользуясь (1), (2) и (3), можно написать

$$\tau_{xy} = \sqrt{f\left[{}^1/_2(\sigma_x + \sigma_y)\right] - {}^1/_4(\sigma_x - \sigma_y)^2}.$$

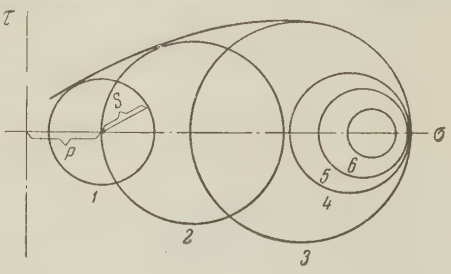


Рис. 1. Взаимное расположение кругов Мора и огибающей. Круги *1, 2, 3* имеют огибающую, для кругов *3, 4, 5* она вырождается в точку; круги *5, 6* огибающей не имеют

Дифференцируя это выражение по σ_x и σ_y и подставляя в (5) после элементарных операций, получим, что неравенство (5) эквивалентно неравенству

$$\left[\frac{df(p)}{dp}\right]^2 \leqslant 4f(p). \qquad (6)$$

Покажем теперь, что неравенство (6) является в то же время условием существования огибающей. Помня, что S^2 есть квадрат радиуса предельного круга пластичности, а $(p, 0)$ — координаты его центра, можем переписать (1) в координатах σ, τ в виде

$$(\sigma - p)^2 + \tau^2 = f(p). \qquad (7)$$

Дифференцируя это равенство по p и приравнивая производную нулю, получаем

$$\sigma = p - \frac{1}{2}f'(p).$$

Для получения параметрического представления огибающей подставим это выражение в (7). Находим

$$\tau = \sqrt{f(p) - \frac{1}{4}\left[\frac{df(p)}{dp}\right]^2},$$

что возможно только если выполняется (6). Таким образом, условие существования огибающей совпадает с условием гиперболичности системы (4). Если в (6) в некотором интервале изменения p выполняется равенство, то система (4) — параболическая, а огибающая вырождается в точку. Это и доказывает наше утверждение.

В качестве примера рассмотрим упоминавшееся выше условие пластичности Мизеса. В случае плоского напряженного состояния оно записывается в виде

$$S^2 = \frac{\sigma_s^2 - p^2}{3} = f(p),$$

где σ_s — предел текучести.

Воспользуемся неравенством (6). Имеем

$$f'(p) = {}^2/_3\, p;$$

$${}^4/_9\, p^2 < {}^4/_3\,(\sigma_s^2 - p^2),$$

откуда

$$|p| < \frac{\sigma_s \sqrt{3}}{2}.$$

При значениях p, удовлетворяющих этому неравенству, пластическое равновесие описывается гиперболическими уравнениями. При $\frac{\sigma_s \sqrt{3}}{2} < |p| < \sigma_s$ уравнения переходят в эллиптический тип.

Примером параболического типа может служить плоское напряженное состояние при условии пластичности в форме Сен-Венана в области $\sigma_1 \sigma_2 > 0$.

Действительно, в этом случае условие пластичности записывается в виде

$$S^2 = (\sigma_s - p)^2 = f(p).$$

Тогда

$$f'(p) = -2(\sigma_s - p), \quad \left[\frac{df(p)}{dp}\right]^2 = 4 f(p).$$

Система (4) при этом условии имеет одно семейство действительных характеристик.

Всесоюзный научно-исследовательский
угольный институт

Поступило
10 X 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Соколовский, Теория пластичности, 1950.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ТЕОРИЯ УПРУГОСТИ

Х. М. МУШТАРИ

ОБ ОБРАТНЫХ КРАЕВЫХ ЗАДАЧАХ НЕЛИНЕЙНОЙ ТЕОРИИ ПОЛОГИХ ОБОЛОЧЕК

(Представлено академиком Л. И. Седовым 3 IV 1957)

Пусть срединная поверхность S^0 тонкой пологой оболочки постоянной толщины t до приложения нагрузки может быть получена путем нормальных перемещений w^0 от некоторой поверхности правильной формы S, называемой системой отсчета; $\alpha = \text{const}$ и $\beta = \text{const}$ — линии кривизны поверхности S; k_{11} и k_{22} — ее главные кривизны; A и B — коэффициенты первой квадратичной формы; w — функция прогиба точек S^0 под действием нагрузки, переводящая S^0 в положение S^* после деформации. Тогда определение связи между внешними нагрузками и деформированным состоянием оболочки приводится ([1]) к краевой задаче для системы двух дифференциальных уравнений относительно w и функции усилий ψ:

$$\Delta\Delta\psi + Et(\Gamma^* - \Gamma^0) = 0; \tag{1}$$

$$D\Delta\Delta w + T_{11}k_{11}^* + 2T_{12}k_{12}^* + T_{22}k_{22}^* - p = 0, \tag{2}$$

где E — модуль упругости; $k_{ij}^* = k_{ij} + \varkappa_{ij}^0 + \varkappa_{ij}$; $\varkappa_{11}^0 = -\frac{1}{A}\frac{\partial}{\partial\alpha}\left(\frac{1}{A}\frac{\partial w^0}{\partial\alpha}\right) - \frac{1}{AB^2}\frac{\partial A}{\partial\beta}\frac{\partial w^0}{\partial\beta}$, ..., $\varkappa_{12}$ — соответствующие изменения кривизны; $\Gamma^* = -k_{12}^{*2} + k_{11}^*k_{22}^*$; $\Gamma^0 = -\varkappa_{12}^{02} + (k_{11} + \varkappa_{11}^0)(k_{22} + \varkappa_{22}^0)$ — гауссовы кривизны поверхностей S^* и S^0; Δ — оператор Лапласа; $D = Et^3/[12(1-\nu^2)]$;

$$T_{11} = \frac{1}{B}\left[\frac{\partial}{\partial\beta}\left(\frac{1}{B}\frac{\partial\psi}{\partial\beta}\right) + \frac{1}{A^2}\frac{\partial B}{\partial\alpha}\frac{\partial\psi}{\partial\alpha}\right],$$

$$T_{12} = -\frac{1}{AB}\frac{\partial^2\psi}{\partial\alpha\,\partial\beta} + \frac{1}{AB^2}\frac{\partial B}{\partial\alpha}\frac{\partial\psi}{\partial\beta} + \frac{1}{A^2B}\frac{\partial A}{\partial\beta}\frac{\partial\psi}{\partial\alpha} \tag{3}$$

мембранные усилия; $p > 0$ — внутреннее давление; $w > 0$, если перемещение направлено по внешней нормали.

В прямой задаче теории оболочек все величины, кроме w и ψ, считаются заданными, причем уравнения (1) и (2) оба являются нелинейными. Можно поставить следующие обратные задачи нелинейной теории оболочек, представляющие значительный интерес.

А. Пусть при данной системе отсчета необходимо найти такую форму поверхности S^0 до деформации, при которой под действием заданного давления p и заданных контурных сил и геометрических граничных условий оболочка принимает заданную форму.

В этом случае, так как $w^* = w^0 + w$ и k_{ij} — заданные величины, уравнение (2), согласно формулам (3), линейно относительно искомых w^0 и ψ, уравнение (1) остается нелинейным. При этом общий порядок уравнений (1) и (2) равен 8, как и в прямой задаче, что позволяет удовлетворить обычным граничным условиям теории тонких оболочек.

Если, кроме того, Γ^0 мала по сравнению с Γ^*, в первом приближении можно линеаризировать и уравнение (1), пренебрегая в нем членом, содержащим Γ^0.

Б. Пусть система отсчета и функции w^0 и w, удовлетворяющие соответствующим граничным условиям, заданы, а требуется найти давление и функцию усилий ψ. Тогда из линейного уравнения (1) определяем ψ, подстановка которого в (2) непосредственно дает искомое давление.

Заметим, что решения этих обратных задач могут быть использованы также для разыскания приближенной формы прогиба, пригодной для решения прямой задачи по одному из приближенных методов.

В качестве примера на обратные задачи типа А рассмотрим симметричную деформацию пологого сегмента оболочки вращения, шарнирно прикрепленного к жесткому круговому контуру радиуса a. Примем за систему отсчета полярную систему координат (r, θ) в плоскости S. Тогда $A = 1$, $B = r$,

$$\varkappa_1 = -\frac{d^2w}{dr^2}, \quad \varkappa_2 = -\frac{1}{r}\frac{dw}{dr},$$
$$T_{11} = \frac{1}{r}\frac{d\psi}{dr}, \quad T_{22} = \frac{d^2\psi}{dr^2}, \quad \Delta(\cdots) = \frac{1}{r}\frac{d}{dr}\left[r\frac{d}{dr}(\cdots)\right]. \tag{4}$$

Вводя эти величины в (1) и (2), а также используя обозначения

$$w^* = w + w^0, \quad \rho = \frac{r^2}{a^2}, \quad \frac{1}{r}\frac{dw^*}{dr} = \omega^*, \quad \frac{1}{r}\frac{dw^0}{dr} = \omega^0, \tag{5}$$

получим уравнения, которые можно один раз проинтегрировать, причем произвольные постоянные интеграции следует положить равными нулю, если оболочка не имеет отверстия в полюсе.

Таким образом получим уравнения

$$\frac{8}{Eta^2}\frac{d^2}{d\rho^2}(\rho T_{11}) + \omega^{*2} - \omega^{02} = 0; \tag{6}$$

$$\frac{4d}{a^2}\frac{d^2}{d\rho^2}(\rho\omega^* - \rho\omega^0) - T_{11}\omega^* - \frac{1}{2\rho}\int p\,d\rho = 0. \tag{7}$$

Рассмотрим частный случай, когда

$$p = \text{const}, \quad a\omega^* = c = \text{const}. \tag{8}$$

При этом

$$w^* = \frac{cr^2}{2a}, \quad \frac{d^2w^*}{dr^2} = \frac{c}{a} = \frac{1}{r}\frac{dw^0}{dr},$$

т. е. после деформации оболочка становится сферической.

Определим форму оболочки до деформации, характеризуемую начальным отклонением w^0 от плоскости S.

Из (7) и (6) находим

$$\frac{c}{a}T_{11} = -\frac{p}{2} - \frac{4D}{a^2}\frac{d^2}{d\rho^2}(\rho\omega^0); \tag{9}$$

$$\omega^{02} = \frac{c^2}{a^2} - \frac{8t^2}{3(1-\nu^2)a^3c}\frac{d^2}{d\rho^2}\left[\rho\frac{d^2}{d\rho^2}(\rho\omega^0)\right]. \tag{10}$$

Решение уравнения (10) ищем в виде ряда

$$\omega^0 = \frac{c}{a}(b_0 + b_1\rho + b_2\rho^2 + \ldots). \tag{11}$$

Вводя обозначение

$$\eta = (1-\nu^2)a^2c^2/32t^2, \tag{12}$$

получаем рекуррентные формулы, позволяющие выразить $b_2, b_3, \ldots$ через b_0 и b_1:

$$b_2 = (1 - b_0^2)\,\eta, \quad b_3 = -{}^1/_3\, b_0 b_1 \eta,$$

$$b_{2n+2} = -3\eta\left[b_n^2 + 2\sum_{i=0}^{n-1} b_i b_{2n-i}\right] : [(2n+3)(n+1)^2(2n+1)], \qquad (13)$$

$$b_{2n+3} = -6\eta\left[\sum_{i=0}^{n} b_i b_{2n+1-i}\right] : [(n+2)(2n+3)^2(n+1)], \quad n \geqslant 1.$$

Радиальное перемещение на контуре равно нулю, если выполняется условие

$$T_{22} - \nu T_{11} = 0 \quad \text{при } \rho = 1,$$

которое, согласно (4), (9) и (11), приводится к виду

$$q = -\frac{3p(1-\nu)(1-\nu^2)a^3}{2Eh^3c} = \sum_{n=1}^{\infty} n(n+1)(2n-1-\nu)\,b_n. \qquad (14)$$

Кроме того при шарнирной заделке должно выполняться условие

$$\frac{d^2w}{dr^2} + \frac{\nu}{r}\frac{dw}{dr} = 0 \quad \text{при } r = a,$$

которое с учетом (5), (8) и (11) можно привести к виду

$$\sum_{n=1}^{\infty} (2n+1+\nu)\,b_n = (1+\nu)(1-b_0). \qquad (15)$$

Для заданных η и q из (14) и (15) с учетом формул (13) получаем два уравнения относительно величин b_0 и b_1, причем должна быть обеспечена сходимость ряда, входящего в уравнение (14), так как ряды (11) и (15) сходятся быстрее.

При $\eta < 1$ эти ряды сходятся довольно быстро, но все же вычисления, необходимые для прямого определения b_0 и b_1, оказываются трудно выполнимыми ввиду нелинейности соответствующих уравнений. Гораздо проще идти обратным путем, задаваясь при данном η значениями b_0, начиная с величины, близкой к единице, и определяя b_1 из (15) и (13), причем соответствующие значения q определяются по формуле (14). Таким путем было найдено, например, что при $\eta = 0{,}5$ и $b_0 = 0{,}8$ имеем $b_1 \approx -0{,}265$ и $q \approx +3{,}554$. Этот случай соответствует внутреннему давлению, так как $c < 0$.

Нами рассмотрено также решение некоторых других обратных задач нелинейной теории оболочек, на которых мы здесь не останавливаемся.

Казанский филиал
Академии наук СССР

Поступило
18 II 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Х. М. Муштари, Прикладн. матем. и мех., 15, в. 6 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

АСТРОНОМИЯ

К. Ф. ОГОРОДНИКОВ

ТЕОРЕМА ПУАНКАРЕ О ВЕРХНЕЙ ГРАНИЦЕ УГЛОВОЙ СКОРОСТИ ВРАЩЕНИЯ ДЛЯ ЗВЕЗДНЫХ СИСТЕМ

(Представлено академиком В. А. Амбарцумяном 26 IV 1957)

В 1885 г. А. Пуанкаре доказал ([1]), что для находящейся в равновесии вращающейся как твердое тело жидкой массы должно выполняться неравенство

$$\omega^2 < 2\pi G\bar{\rho}, \tag{1}$$

где ω — угловая скорость; G — постоянная тяготения; $\bar{\rho}$ — средняя плотность жидкости. При доказательстве этой теоремы существенно используется наружная поверхность жидкой массы, ввиду чего доказательство не применимо к дискретным системам гравитирующих точек, каковыми являются, например, все звездные системы. В связи с этим представляет интерес дать другое доказательство, применимое к дискретным системам. Этому и посвящена данная заметка.

На основании теоремы вириала ([2]) для всякой равновесной дискретной системы

$$2T + W = 0, \tag{2}$$

где $T = {}^1/_2 \sum_i m_i v_i^2$ — кинетическая энергия; $W = -G \sum_{i>j} \sum_j \frac{m_i m_j}{r_{ij}}$ — потенциальная энергия системы.

Для вращающейся как твердое тело системы можно написать

$$2T = M\hat{v}^2 + J\omega^2, \tag{3}$$

где M — масса системы; $\hat{v}$ — средняя квадратичная скорость частиц относительно координат, вращающихся вместе с данной материальной системой; J — момент инерции системы относительно оси вращения.

Подставляя (2) в (3) и отбрасывая положительную величину $M\hat{v}^2$, получим неравенство

$$\omega^2 < -W/J, \tag{4}$$

которое представляет аналог теоремы Пуанкаре для дискретных гравитирующих систем. Ему можно придать несколько более конкретную форму, замечая, что $J = Ms^2$, где s — радиус инерции.

Выражение для потенциальной энергии можно упростить, принимая, что массы звезд одинаковы, т. е.

$$m_i = m, \qquad M = mN, \tag{5}$$

где N — общее число звезд в системе. Тогда

$$W = -Gm^2 \sum_{i>j} \sum_j \frac{1}{r_{ij}} = -G\,\frac{m^2 N(N-1)}{2\alpha} = \frac{GM^2}{2\alpha}, \tag{6}$$

где $\frac{1}{\alpha} = \overline{\left(\frac{1}{r_{ij}}\right)}$ есть среднее значение обратных величин относительных

расстояний звезд. В последнем звене отброшена единица по сравнению с N. Подставляя выражения для W и J в (4), мы получаем:

$$\omega^2 < \frac{GM}{\alpha s^2}. \tag{7}$$

Для систем частного вида можно уточнить (4), придав ему вместе с тем более наглядную форму. Для однородного эллипсоида с полуосями a, b, c

$$W = -{}^{8}/_{15}\,\pi^2 G\rho^2 a^2 b^2 c^2 I, \tag{8}$$

где ρ — плотность; I — известный эллиптический интеграл ([3]):

$$I = \int_0^\infty \frac{ds}{\sqrt{(a^2+s)(b^2+s)(c^2+s)}}. \tag{9}$$

Направляя ось z вдоль оси вращения, получим для момента инерции

$$J = {}^{4}/_{15}\,\pi\rho abc\,(a^2+b^2), \tag{10}$$

и тогда наше неравенство примет вид

$$\omega^2 < 2\pi G\rho \frac{abc}{a^2+b^2} I. \tag{11}$$

В случае эллипсоида вращения ($a = b > c$) получим

$$\omega^2 < 2\pi G\rho \frac{a^2 c}{a^2+b^2}\ 2\ \arccos\frac{c}{a}, \tag{12}$$

что для сильно сжатого эллипсоида ($c \ll a$) дает приближенно

$$\omega^2 < 2\pi G\rho \frac{\pi c}{a}. \tag{13}$$

Наконец, для сферы ($a = b = c$) получим

$$\omega^2 < 2\pi G\rho, \tag{14}$$

что в точности совпадает с формулой Пуанкаре (1).

В общем случае для эллипсоидальных фигур равновесия можно написать условие Пуанкаре в виде

$$\omega^2 < 2\pi G\rho K, \tag{15}$$

где $K \leqslant 1$ зависит лишь от формы эллипсоида. Знак равенства фактически не достигается, так как он соответствует случаю сферы, для которой по динамическим соображениям должно быть $\omega = 0$.

Если в качестве примера взять нашу Галактику, для которой можно принять $c/a = 0{,}1$, то, принимая звездную плотность (число звезд в 1 см^3) для окрестности Солнца $\nu = 3{,}41 \cdot 10^{-57}$ и среднюю массу одной звезды равной $^1/_2$ солнечной массы: $m = 10^{33}$ г, получим для предела угловой скорости величину 0″,0044 в год, что меньше наблюдаемой угловой скорости вращения Галактики в окрестности Солнца: $\omega = 0''{,}0068$ ([4]). Для равновесия необходимо, чтобы звездная плотность была по крайней мере в 2,4 раза больше наблюдаемой. Этот результат можно считать подтверждением известного факта, что наше Солнце находится за пределами основной динамически устойчивой части Галактики.

Существенно отметить, что неравенство Пуанкаре должно выполняться тем сильнее, чем больше отброшенный член $M\bar{v}^2$ по сравнению с $J\omega^2$, т. е. чем больше энергия иррегулярных (остаточных) движений звезд по сравнению с энергией регулярного (ротационного) движения.

Как известно, в звездных системах типа нормальных спиралей, к числу которых принадлежит и наша Галактика, имеет место как раз обратное. Поэтому у таких систем угловая скорость не может значительно отличаться от предела Пуанкаре. Для этих систем неравенство Пуанкаре может быть заменено приближенным равенством, которое будет позволять приближенно найти среднюю звездную плотность, если известна угловая скорость, и наоборот.

Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
22 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Poincaré, Bull. Astron., **11**, 100 (1885). [2] H. Poincaré, Hypothèses Cosmogoniques, Paris, 1913, p. 90. [3] М. Ф. Субботин, Курс небесной механики, **3**, 1949, стр. 40—42. [4] П. П. Паренаго, Курс звездной астрономии, 1954, стр. 158.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ФИЗИКА

И. Н. БАКУЛИНА и Н. И. ИОНОВ

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННОГО СРОДСТВА АТОМОВ СЕРЫ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНОЙ ИОНИЗАЦИИ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 27 IV 1957)

В предыдущей статье (1) нами были описаны опыты по поверхностной ионизации молекул роданистого калия (KCNS) на вольфраме, в которых наблюдалось образование отрицательных ионов радикала CN^- и атомов S^-. Была произведена очень грубая оценка энергии электронного сродства атомов серы, показавшая, что эта величина составляет приблизительно 2 эв.

В настоящей статье описаны опыты, которые позволили определить энергию электронного сродства атома серы с большей надежностью.

Примененный метод определения электронного сродста был использован нами ранее (2). Он основан на сравнении токов отрицательных ионов двух элементов, одновременно ионизующихся на одной и той же поверхности.

Как известно, величина тока I отрицательных ионов с ионизующей поверхности определяется следующей формулой:

$$I = \frac{n\varepsilon}{1 + \frac{g_a}{g_p} e^{\frac{\varepsilon(\varphi - s)}{kT}}}, \qquad (1)$$

где n — количество атомов, поступающих на поверхность в единицу времени; T — температура поверхности; s — энергия электронного сродства атомов; φ — работа выхода поверхности; g_p и g_a — статистические веса элемента соответственно в ионном и атомном состояниях; k — постоянная Больцмана; ε — заряд электрона. Мы изучали ионизацию на поверхности поликристаллической вольфрамовой нити, работа выхода отдельных частей которой может меняться в довольно значительных пределах между $\varphi_{мин}$ и $\varphi_{макс}$. Однако энергия электронного сродства даже наиболее электроотрицательных атомов, например, атомов галогенов, в случае чистого вольфрама настолько меньше $\varphi_{мин}$, что при всех возможных температурах вольфрама можно в знаменателе формулы (1) пренебречь единицей по сравнению со вторым экспоненциальным членом. В этом случае формула (1) принимает вид:

$$I \cong n\varepsilon \frac{g_p}{g_a} e^{\frac{\varepsilon(s-\varphi)}{kT}}. \qquad (2)$$

Если на одну и ту же поверхность падают в единицу времени n_1 атомов одного элемента и n_2 атомов другого элемента, то, измеряя на опыте отношение токов I_1/I_2 отрицательных ионов этих элементов с поверхности и температуру поверхности T, можно определить разность энергий

электронного сродства ионизующихся атомов по следующей формуле:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad \frac{A_2}{A_1} e^{\frac{\varepsilon (s_1 - s_2)}{kT}}, \tag{3}$$

откуда

$$s_1 - s_2 = \frac{T}{5040}\left[\lg \frac{I_1}{I_2} + \lg \frac{n_2 A_2}{n_1 A_2}\right], \tag{4}$$

где $A_1 = g_{a1} / g_{p1}$, $A_2 = g_{a2} / g_{p2}$.

Таким образом, зная энергию электронного сродства одного элемента, можно определить ее значение для другого сравниваемого элемента.

В настоящей работе мы определяли разности энергий электронного сродства атомов брома и серы, изучая поверхностную ионизацию молекул бромистого натрия (NaBr) и сернистого натрия (Na_2S). Для этого, как и ранее ([2]), молекулярные пучки NaBr и Na_2S из двух независимых платиновых печек $П_1$ и $П_2$ (см. рис. 1) направлялись на нагретую до температуры T вольфрамовую нить H. Положительные и отрицательные ионы, образованные на нити, анализировались с помощью магнитного секторного масс-спектрометра. Молекулярные пучки могли независимо перекрываться при помощи управляемых магнитом заслонок $З_1$ и $З_2$.

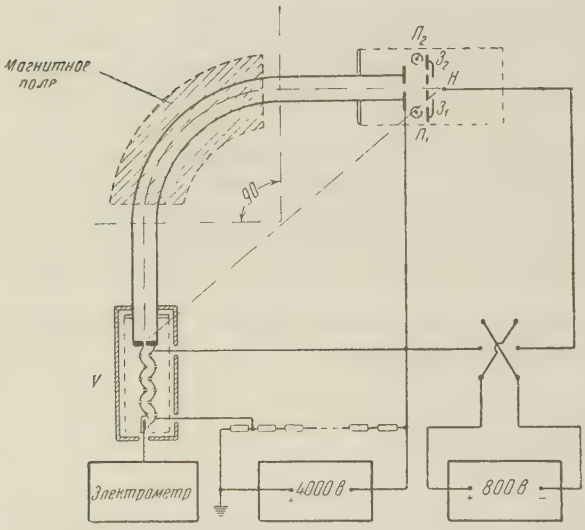


Рис. 1

Масс - спектрометрический анализ показал, что при ионизации молекул NaBr и Na_2S в спектре положительных ионов наблюдаются только ионы Na^+, а в спектре отрицательных ионов Br^- и S^-.

При равных плотностях молекулярных пучков NaBr и Na_2S ток отрицательных ионов серы при всех температурах нити был на два-три порядка меньше тока отрицательных ионов брома, а по абсолютной величине составлял $\sim 10^{-15}$ а. Для измерения столь малых токов мы воспользовались ионно-электронным умножителем ($У$) коробчатого типа с открытым входом, на первый динод которого попадали ионные пучки после их выхода из масс-анализатора. Диноды умножителя изготовлялись из сплава Cu — Be и лишь слабо активировались термической обработкой. При этом общий коэффициент умножения на 12 каскадах составлял ~ 2000, но почти не менялся во времени и был очень устойчив к воздействию атмосферного воздуха. Электронный ток с коллекторной пластины умножителя поступал на вход обычного электрометрического усилителя типа ЭМУ-3. Минимальный ионный ток, который надежно мог регистрироваться с помощью такого измерительного устройства, был $\sim 10^{-17}$ а.

Методика проведения опытов была следующей. Чистый безводный Na_2S приготовлялся из исходного кристаллогидрата $Na_2S \cdot 9H_2O$ ([3]). Полученный Na_2S и химически чистый NaBr помещались в отдельные платиновые печки и подвергались длительному нагреванию в высоком вакууме

при постепенном повышении температуры печек до более высоких значений, чем рабочие. Перед измерениями токов Br^- и S^- уравнивались токи положительных ионов натрия, образующихся при ионизации на нити поочередно пучков NaBr и Na_2S. Проверялась также аддитивность токов Na^+ при ионизации обоих пучков (обе заслонки открыты).

Мы предполагаем, что при температурах вольфрама свыше 1800 °К происходит полная диссоциация солей Na_2S и NaBr, и равенство положительных токов натрия означает поэтому, что каждую секунду на поверхности вольфрама образуется n_1 свободных атомов брома и $n_2 = \frac{1}{2} n_1$ атомов серы, которые частично ионизуются в соответствии с формулой (1). При всех измерениях отношения токов $\frac{I_1}{I_2}$ (I_1 — ток ионов Br^- и I_2 — ток ионов S^-) периодически проверялась неизменность плотности молекулярных пучков солей из печек путем измерения соответствующих им токов Na^+.

Температура вольфрамовой нити определялась оптическим пирометром. Измеряя отношения токов I_1/I_2 при различных температурах нити T, мы вычисляли по формуле (4) разность энергий электронного сродства атомов брома и серы. В формулу (4) входят также статистические веса брома и серы в атомном и ионном состояниях. В основных состояниях статистический вес атома брома $g_{a1} = 4$, а отрицательного иона брома $g_{p1} = 1$; для атома серы $g_{a2} = 5$, а для иона серы $g_{p2} = 4$. Но атом серы имеет два близких к основному возбужденных состояния $^3p_1$ и $^3p_0$, с учетом которых статистический вес для него в интервале температур от 1800 до 2300 °К следует принять равным $g_{a2} = 8$. Возбужденные состояния атомов брома при температурах нити до 2300 °К можно не учитывать, а для отрицательных ионов Br^- и S^- они неизвестны. Поэтому при вычислениях величины $s_1 - s_2$ по формуле (4) мы принимали отношение $\frac{A_1}{A_2} = 2$, с учетом возбужденных состояний атома серы.

По измеренным на опыте отношениям токов I_1/I_2 были вычислены значения разности $s_1 - s_2$ для различных температур вольфрамовой нити в интервале от 1800 до 2300 °К. Среднее значение более чем из 80 независимых определений разности энергий электронного сродства атомов брома и серы оказалось равным

$$s_1 - s_2 = 1{,}23 \pm 0{,}05 \text{ эв}.$$

Указанная погрешность является средней арифметической ошибкой всех определений. Она согласуется с оцененной нами точностью измерения отношения I_1/I_2 и температуры нити.

Однако возможные различия в коэффициентах вторичной ионно-электронной эмиссии ионов Br^- и S^- на первом диноде умножителя и в коэффициентах прозрачности масс-спектрометра для этих ионов могли привести к систематической ошибке в измерении отношения токов I_1/I_2. Специально поставленный опыт показал, что эти коэффициенты с точностью $\pm$ 20% совпадают и, следовательно, систематическая ошибка в определении разности $s_1 - s_2$ не превышает 0,03 эв, а общая погрешность составляет величину меньшую 0,1 эв.

Примененный нами метод не дает абсолютных значений энергии электронного сродства. Поэтому, если мы примем, как и ранее [2], энергию электронного сродства атома брома равной 3,6 эв, то энергия электронного сродства атомов серы на основании наших измерений будет равна $s_2 = 2{,}37$ эв. Точность этой величины зависит не только от погрешности в определении разности $s_1 - s_2$, но и от того, насколько истинное значение s_1 атомов брома отличается от принятого нами.

Полученное нами значение энергии электронного сродства атома серы согласуется со значением $s_2 > 2{,}2$ эв, найденным в опытах по ионизации молекул SO_2 электронным ударом [4]. Однако недавно выполненные опре-

деления энергии электронного сродства атомов серы методом фотоотщепления электронов от отрицательных ионов S^- дали значение $s_2 = 2{,}07 \pm 0{,}07$эв ([5]). Расхождения этой величины с полученной нами, возможно, указывают на то, что энергия электронного сродства атомов брома меньше 3,6 эв, если, конечно, оба метода не содержат каких-либо неучтенных систематических ошибок.

Физико-технический институт
Академии наук СССР

Поступило
23 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Н. Бакулина, Н. И. Ионов, ДАН, **99**, 1023 (1954). [2] И. Н. Бакулина, Н. И. Ионов, ДАН, **105**, 680 (1955). [3] Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы, 1955. [4] H. Neuert, Ergebn. exakt. Naturwiss., **29**, 50 (1956). [5] L. M. Branscomb, S. J. Smith, J. Chem. Phys., **25**, 598 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ФИЗИКА

В. В. СОБОЛЕВ

ДИФФУЗИЯ ИЗЛУЧЕНИЯ В ПОЛУБЕСКОНЕЧНОЙ СРЕДЕ

(Представлено академиком В. А. Амбарцумяном 16 IV 1957)

Задача о диффузии излучения в полубесконечной среде встречается в астрофизике (при изучении звездных и планетных атмосфер) и в геофизике (при изучении водных бассейнов). Обычно различные частные случаи этой задачи рассматриваются отдельно друг от друга. В этой заметке мы покажем, что решения всех задач о диффузии излучения в полубесконечной среде, различающихся расположением источников излучения, выражаются при помощи одной и той же функции, зависящей только от оптической глубины.

Будем считать, что в среде происходит изотропное рассеяние излучения, причем вероятность выживания кванта при элементарном акте рассеяния равна λ. Определение поля излучения в данной среде сводится к решению следующего интегрального уравнения для функци $B(\tau)$:

$$B(\tau) = \frac{\lambda}{2}\int_0^\infty B(\tau')\,\mathrm{Ei}\,|\tau - \tau'|\,d\tau' + g(\tau), \tag{1}$$

где функция $g(\tau)$ характеризует расположение источников излучения. Если функция $B(\tau)$ найдена, то интенсивности излучения, идущего на оптической глубине τ под углом ν к нормали, выражаются формулами

$$I(\tau, \vartheta) = \int_\tau^\infty B(\tau')\, e^{-(\tau'-\tau)\sec\vartheta}\sec\vartheta\, d\tau' \quad \left(\vartheta < \frac{\pi}{2}\right); \tag{2}$$

$$I(\tau, \vartheta) = -\int_0^\tau B(\tau') e^{-(\tau'-\tau)\sec\vartheta}\sec\vartheta\, d\tau' \quad \left(\vartheta > \frac{\pi}{2}\right). \tag{3}$$

Формальное решение уравнения (1) имеет вид

$$B(\tau) = g(\tau) + \int_0^\infty \Gamma(\tau, \tau')\, g(\tau')\, d\tau', \tag{4}$$

где $\Gamma(\tau, \tau')$ — резольвента. Учитывая вероятностный смысл резольвенты, можно получить ([1], стр. 225) следующее уравнение для ее определения:

$$\frac{\partial\Gamma}{\partial\tau} + \frac{\partial\Gamma}{\partial\tau'} = \Gamma(\tau, 0)\,\Gamma(0, \tau'), \tag{5}$$

которое дает (при $\tau' > \tau$):

$$\Gamma(\tau, \tau') = \Phi(\tau' - \tau) + \int_0^\tau \Phi(x)\,\Phi(x + \tau' - \tau)\, dx, \tag{6}$$

где обозначено $\Gamma(\tau, 0) = \Phi(\tau)$. Что касается функции $\Phi(\tau)$, то она определяется интегральным уравнением

$$\Phi(\tau) = K(\tau) + \int_0^\tau K(\tau - \tau')\,\Phi(\tau')\,d\tau', \tag{7}$$

где

$$K(\tau) = \frac{\lambda}{2}\int_0^1 e^{-\tau/\eta}\,\varphi(\eta)\,\frac{d\eta}{\eta}, \tag{8}$$

а $\varphi(\eta)$ — функция В. А. Амбарцумяна, определенная им ([2]) уравнением

$$\varphi(\eta) = 1 + \frac{\lambda}{2}\eta\varphi(\eta)\int_0^1 \varphi(\zeta)\,\frac{p\zeta}{\eta+\zeta}. \tag{9}$$

Применяя к (7) преобразование Лапласа, получаем

$$\int_0^\infty \Phi(\tau)\,e^{-m\tau}\,d\tau = \frac{1}{1 - \frac{\lambda}{2}\int_0^1 \varphi(\eta)\,\frac{d\eta}{1+m\eta}} - 1. \tag{10}$$

Из (10) при $m = \frac{1}{\zeta} \geqslant 1$, между прочим, следует

$$\int_0^\infty \Phi(\tau)\,e^{-\tau/\zeta}\,d\tau = \varphi(\zeta) - 1. \tag{11}$$

Обращение преобразования Лапласа приводит к следующей асимптотической формуле для функции $\Phi(\tau)$ при больших τ:

$$\Phi(\tau) = \frac{e^{-k\tau}}{\frac{\lambda}{2}\int_0^1 \varphi(\eta)\,\frac{\eta d\eta}{(1-k\eta)^2}}, \tag{12}$$

где k связано с λ соотношением

$$\frac{\lambda}{2k}\lg\frac{1+k}{1-k} = 1. \tag{13}$$

Из (10) можно также получить точные и приближенные формулы для $\Phi(\tau)$ (на этом мы остановимся позднее).

Таким образом, определение поля излучения в полубесконечной среде при любых источниках излучения сводится к нахождению функции $\Phi(\tau)$. Если эта функция известна, то формула (6) дает резольвенту $\Gamma(\tau, \tau')$, формула (4) — функцию $B(\tau)$ и формулы (2) и (3) — интенсивность излучения $I(\tau, \vartheta)$.

Рассмотрим некоторые частные случаи задачи о диффузии излучения в полубесконечной среде.

1) Пусть

$$g(\tau) = Ge^{-m\tau}, \tag{14}$$

где G и m — постоянные. Пользуясь (4), (5) и (10), находим

$$B(\tau, m) = \frac{G}{1 - \frac{\lambda}{2}\int_0^1 \varphi(\eta)\,\frac{d\eta}{1+m\eta}}\left[e^{-m\tau} + \int_0^\tau \Phi(\tau')\,e^{-m(\tau-\tau')}\,d\tau'\right]. \tag{15}$$

Формула (15) справедлива не только при положительных m, но и при отрицательных, если $-m<k$.

Если среда освещена параллельными лучами, падающими под углом $\arccos\zeta$ к нормали и создающими освещенность перпендикулярной к ним площадки, равную πS, то $g(\tau)=\frac{\lambda}{4}Se^{-\tau/\zeta}$. Полагая в (15) $G=\frac{\lambda}{4}S$ и $m=\frac{1}{\zeta}\geqslant 1$, находим

$$B\left(\tau,\frac{1}{\zeta}\right)=\frac{\lambda}{4}S\varphi(\zeta)\left[e^{-\tau/\zeta}+\int_0^{\tau}\Phi(\tau')\,e^{-(\tau-\tau')/\zeta}\,d\tau'\right] \tag{16}$$

в согласии с ранее полученным результатом ([1], стр. 112).

2) Пусть

$$g(\tau)=\tau^n, \tag{17}$$

где n — целое, положительное. Пользуясь (4) и (5), получаем рекуррентное соотношение

$$B_n(\tau)=n\int_0^{\tau}B_{n-1}(\tau')\,d\tau'+\Psi(\tau)\int_0^{\infty}\Phi(\tau')\,\tau'^n\,d\tau', \tag{18}$$

где

$$\Psi(\tau)=1+\int_0^{\tau}\Phi(\tau)\,d\tau. \tag{19}$$

Последний интеграл в (18) при помощи (7) и (8) легко выражается через моменты функции $\varphi(\eta)$, равные

$$\alpha_n=\int_0^1\varphi(\eta)\,\eta^n d\eta. \tag{20}$$

При равномерном распределении источников излучения в среде (т. е. при $g(\tau)=1$) имеем

$$B_0(\tau)=\frac{\Psi(\tau)}{\sqrt{1-\lambda}}, \tag{21}$$

при $g(\tau)=\tau$

$$B_1(\tau)=\frac{1}{\sqrt{1-\lambda}}\int_0^{\tau}\Psi(\tau')\,d\tau'+\frac{\lambda}{2}\frac{\alpha_1}{1-\lambda}\Psi(\tau) \tag{22}$$

т. д.

3) Предположим, что в среде происходит чистое рассеяние излучения ($\lambda=1$) и источники излучения находятся на бесконечно большой глубине. Обозначая функцию $B(\tau)$ для этого случая через $B_*(\tau)$ и учитывая вероятностный смысл функции $\Gamma(\tau,\tau')$, получаем: $B_*(\tau)\sim\Gamma(\tau,\infty)$, или, при использовании (6),

$$B_*(\tau)=B_*(0)\,\Psi(\tau). \tag{23}$$

Формула (23) дает, в частности, решение задачи о лучистом равновесии звездной фотосферы. Обозначая через πF поток излучения в фотосфере (не зависящий от τ), имеем

$$F=2\int_0^{\infty}\mathrm{Ei}_2\,\tau B_*(\tau)\,d\tau=2B_*(0)\int_0^{\infty}\mathrm{Ei}_2\,\tau\Psi(\tau)\,d\tau. \tag{24}$$

Подставляя сюда (19) и (11), получаем известное соотношение

$$F = 2B_*(0)\,\alpha_1 = \frac{4}{\sqrt{3}} B_*(0). \tag{25}$$

В теории фотосфер функция $B_*(\tau)$ обычно представляется в виде

$$B_*(\tau) = \frac{3}{4} F\,[\tau + q(\tau)]. \tag{26}$$

Сравнивая между собой (23) и (26), приходим к следующему соотношению между функциями $q(\tau)$ и $\Psi(\tau)$:

$$q(\tau) = \frac{\Psi(\tau)}{\sqrt{3}} - \tau. \tag{27}$$

Таким образом, во всех рассмотренных выше задачах функция $B(\tau)$ весьма просто выражается через функцию $\Phi(\tau)$ или $\Psi(\tau)$.

Если нам известно решение какой-либо одной задачи (точное или приближенное), то, находя из него выражение для функции $\Phi(\tau)$, мы можем при помощи приведенных формул получить также соответствующие решения других задач.

Возьмем в виде примера приближенное выражение для функции $B_*(\tau)$, полученное Чандрасекаром ([3]):

$$B_*(\tau) \simeq \frac{3}{4} F\left(\tau + \frac{1}{\sqrt{3}}\right). \tag{28}$$

Легко видеть, что в принятом приближении

$$\Phi(\tau) \simeq \sqrt{3}, \quad \varphi(\eta) \simeq 1 + \eta\sqrt{3}. \tag{29}$$

Подставляя (29) в (16), находим приближенное решение задачи о диффузии излучения в среде, освещенной параллельными лучами (при $\lambda = 1$):

$$B\left(\tau, \frac{1}{\zeta}\right) \simeq \frac{S}{4}(1 + \zeta\sqrt{3})\,[e^{-\tau/\zeta} + \sqrt{3}(1 - e^{-\tau/\zeta})\zeta]. \tag{30}$$

Полученные в этой заметке результаты могут быть легко обобщены на случай среды конечной оптической толщины.

Поступило
5 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. В. Соболев, Перенос лучистой энергии в атмосферах звезд и планет, М., 1956. [2] В. А. Амбарцумян, ДАН, 38, № 8 (1943). [3] С. Чандрасекар, Перенос лучистой энергии, ИЛ, 1953, стр. 83.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

БИОФИЗИКА

И. М. ВАСИЛЬЕВ

О КОРРЕЛЯТИВНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ В РАСТЕНИЯХ ПОД ВЛИЯНИЕМ РЕНТГЕНОВСКИХ ЛУЧЕЙ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 29 IV 1957)

Рентгеновские лучи вызывают в растениях многообразные изменения различной природы. Одни из них возникают в непосредственной зависимости от ионизирующего излучения, другие оказываются следствием первичных изменений и в свою очередь вызывают изменения третьего порядка и т. д. Весь сложный процесс воздействия ионизирующих излучений на организм развивается по принципу корреляций, изучение которого в радиобиологии только начинается. В настоящей статье приводятся некоторые факты из этой области.

Опыт № 1. Опытное растение — яровая пшеница Московка, суперэлита селекции Института зернового хозяйства нечерноземной зоны. Пророщенные на водопроводной воде при комнатной температуре семена были разложены на металлических пропарафиненных сетках на чашках Коха и разделены на три серии. I серия — контрольная, проростки не облучались. II серия — проростки были облучены дозой 10 000 r в возрасте 2 дней. III серия — проростки облучены такой же дозой в возрасте 6 дней. Все растения росли в одних и тех же условиях на водопроводной воде в лаборатории против окна. Облучение производилось аппаратом РУМ-3 без фильтра.

Через две недели после начала опыта у контрольных растений длина листьев равнялась в среднем 25 см, длина корней 12 см, у растений II серии, соответственно, 4 см и 3 см и растений III серии 22 см и 10 см. Корни необлученных растений, как это обычно бывает в водных культурах, почти не имели волосков. Они походили на длинные нитки, заостряющиеся к концу. Корни растений II серии напоминали булавки с головками на конце, они утолщались к основанию и снизу до верху были покрыты густым пушком длинных корневых волосков. Корни III серии, приостановившись в росте в длину после облучения, несколько утолщились и также покрылись волосками, но утолщение было слабое, а корневые волоски менее длинные и не так густо покрывали корень (рис. 1).

Ближайшее исследование корней растений под микроскопом показало, что у наиболее сильно изменившихся под влиянием облучения растений II серии зона деления клеток в верхушках корней исчезла. Все клетки этой зоны перешли в стадию растяжения. В клетках образовались большие вакуоли. Выросла величина клеток. Обращали на себя внимание необычно длинные корневые волоски, которые, как известно, представляют собой выпячивание наружных стенок клеток эпиблемы (корневолоскового слоя). Было совершенно очевидно, что облучение растений дозой 10 000 r парализовало новообразование клеток, но не изменило осмотических свойств клеток и способность их к вытягиванию*.

* Как показали последующие исследования, осмотические свойства клеток корней и листьев растений не нарушаются и при значительно более высоких дозах облучения — 50 000 и 100 000 r.

Напрашивалось такое объяснение. Растущие части корней — верхушки (как и основания листьев) являются основными потребителями пластических веществ. При инактивировании роста рентгеновскими лучами притекающие в корень пластические вещества остаются неиспользованными, переполняют ранее образовавшиеся клетки и повышают их осмотическое давление и сосущую силу. Вследствие этого увеличиваются вакуоли и клетки в целом и происходит утолщение корня. В клетках эпиблемы на основе увеличения вакуолей возникают корневые волоски.

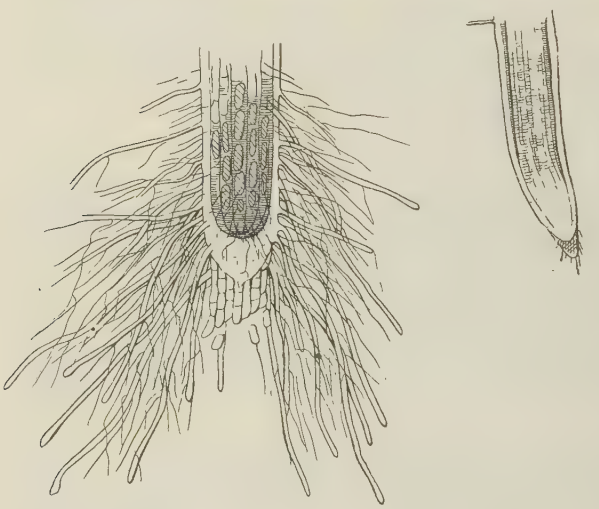


Рис. 1. Яровая пшеница Московка. Кончики корней. Справа — контрольное растение, слева — растение облучено дозой 10 000 г в возрасте 6 дней

Такое объяснение вытекало из сопоставления описанных изменений корней, вызванных облучением, с тем, что происходит при обрезании верхушек корней и при инактивировании их кислотами, щелочами и др. Во всех случаях, когда парализуется или сильно задерживается рост корня в длину при продолжающемся притоке пластических веществ, начинается усиление процессов растяжения клеток и образования корневых волосков. Например, в водных культурах вновь возникшие из узла кущения корни, до тех пор пока они не достигают питательного раствора, растут в длину замедленно, но оказываются густо покрытыми корневыми волосками. Как только корни войдут в питательный раствор и начинается их быстрый рост в длину, образование корневых волосков прекращается.

Все это находило подтверждение в действии рентгеновских лучей на растения III серии. Рост в меристемных зонах корней этих растений был инактивирован. Но благодаря относительно большой массе корней это не сказалось так сильно на клетках, образовавшихся до облучения. Осмотически активных веществ, не использованных на рост, в этих клетках откладывалось меньше. Поэтому и корни здесь почти не утолщились, и корневых волосков в расчете на единицу поверхности корней образовалось не так много.

Опыт № 2. Опыт поставлен с той же пшеницей и в основном по той же схеме. Различие состояло в том, что растения выращивались на дистиллированной воде, в условиях, когда мог проявиться недостаток минерального питания, особенно при наличии уже достаточно большой зеленой массы. В опыте были две серии. I серия — контрольная, растения не облучались. II серия — растения в возрасте 3 дней были облучены дозой 3000 г. Растения засняты спустя 13 дней после облучения.

Из фотографии (рис. 2) видно, что облученные растения значительно ниже по высоте, чем необлученные. Это прямое следствие задержанного роста. Но вместе с тем можно заметить, что у необлученных растений листья более узкие, а верхушки более светлые. В натуре верхушки выглядели блеклыми и отмирали.

Это явление связано с истощением необлученных растений. Их более интенсивный рост требовал большего обеспечения питательными веществами. При отсутствии минеральных веществ в дистиллированной воде и при истощении органических запасов в зерновках растения, естественно,

голодали и наиболее старые части их листьев отмирали. Облученные же растения с задержанным ростом и соответственно меньшей массой листьев и корней находились в лучшем положении. Однако лучшее состояние облученных растений в данном случае определялось, собственно, не облучением, а задержкой роста под влиянием облучения.

Коррелятивные изменения в растениях, связанные с облучением, проявляются также в окраске растений. Облученные растения наряду с задержкой роста приобретают и более темно-зеленую окраску листьев. Это изменение точно так же не специфично для действия рентгеновских лучей. Оно

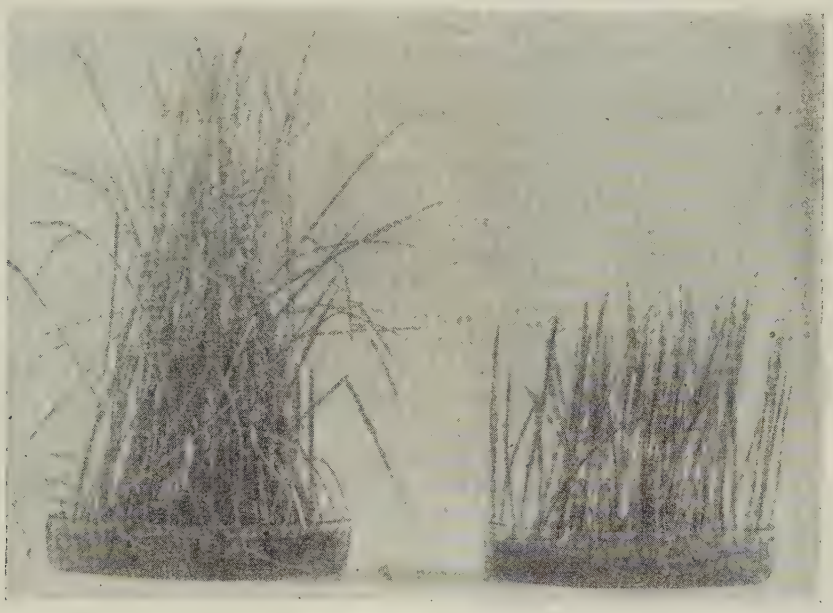


Рис. 2. Яровая пшеница Московка. Слева — контрольные растения, справа — растения, облученные дозой 3000 г в возрасте 3 дней

выявляется во многих случаях, когда задерживается рост, например, при недостатке воды в почве, у неяровизированных озимых хлебов по сравнению с яровизированными и т. д.

Все изложенное позволяет сделать следующие выводы:

1. Многие изменения в растениях после воздействия на них рентгеновскими лучами возникают на основе корреляций.

2. Важнейшее изменение в облученных растениях, от которого берут начало многие другие изменения, это — подавление роста в меристемных зонах.

3. Подавление роста в кончиках корней имеет следствием накопление в клетках неиспользованных на рост осмотически активных веществ, увеличение сосущей силы клеток и образование на основе этого крупных вакуолей и корневых волосков, а также утолщение корней.

4. Часто наблюдающаяся более темно-зеленая окраска листьев облученных растений имеет коррелятивную природу и непосредственно связана с задержкой роста листьев.

5. Задержка роста растений под влиянием облучения в отдельных случаях может стать положительным фактором, например, для обеспечения большей продолжительности жизни растений в условиях недостаточного питания.

Институт биологической физики
Академии наук СССР

Поступило
14 XII 1956

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

БИОФИЗИКА

Т. В. КРЕСТИНСКАЯ

АНАЛИЗ ЛУЧЕВОГО ПОВРЕЖДЕНИЯ РОГОВИЦЫ ГЛАЗА

(Представлено академиком К. М. Быковым 20 V 1957)

Изучение механизма развития лучевого повреждения роговицы глаза представляет несомненный теоретический и практический интерес.

В имеющихся экспериментальных работах по изучению действия рентгеновских лучей на роговицу дается либо описание отдельных клинико-морфологических проявлений лучевого повреждения роговицы ([1–5]), либо анализ влияния рентгеновских лучей на митотическую активность клеток ([6–11]), причем роговица используется лишь в качестве удобного объекта. Последние работы касаются почти исключительно влияния лучей рентгена на эпителий роговицы. Вопрос же о состоянии соединительной ткани роговицы при облучении последней в них не затрагивается.

В настоящей работе мы поставили перед собой задачу выяснить характер реакции эпителия и соединительнотканной основы роговицы на рентгеновское облучение, сопоставить и проследить развитие этих реактивных изменений во времени и при различной интенсивности воздействия.

Объектом изучения послужили роговицы белых крыс. Исследован материал от 85 животных, из которых 21 облучению не подвергались. У всех подопытных животных облучался только правый глаз. Контролем служили экранированные роговицы подопытных животных и роговицы необлученных крыс.

Условия облучения: $I = 15$ ма, $v = 180$ кв, без фильтра, расстояние 24 см. Мощность при этих условиях 416 г/мин. Облучение однократное. Применялись дозы в 3600, 1800 и 750 г.

Материал для исследования брался через 1, 5, 10, 15, 20, 30, 45, 60 и 90 суток после облучения.

В качестве фиксаторов использовался 12% нейтральный формалин, раствор Буэна и ценкер-формол. Тотальные плоскостные препараты окрашивались железным гематоксилином по Ясвоину, а срезы — эозин-азуром и гематоксилином Караччи с эозином.

Изучение экспериментального материала показало, что облучение роговицы глаза дозой в 3600 г вызывает уже в первые сутки после облучения некоторое увеличение клеток базального слоя эпителия периферической зоны роговицы и некоторое расширение сосудов в области лимба, вследствие чего в окружности их мы находим незначительную лейкоцитарную инфильтрацию.

На протяжении первых 15 дней после облучения очень характерные изменения развиваются в эпителии роговицы. К 5 дню в периферической зоне роговицы клетки базального слоя сильно увеличиваются в размерах. Среди них появляются клетки дву- и многоядерные и клетки одноядерные, размеры которых в несколько раз превышают размеры нормальных клеток (рис. 1).

Параллельно с этим наблюдается и дезориентация всех слоев эпителия в этой зоне. Клетки базального слоя теряют свойственное им палисадное

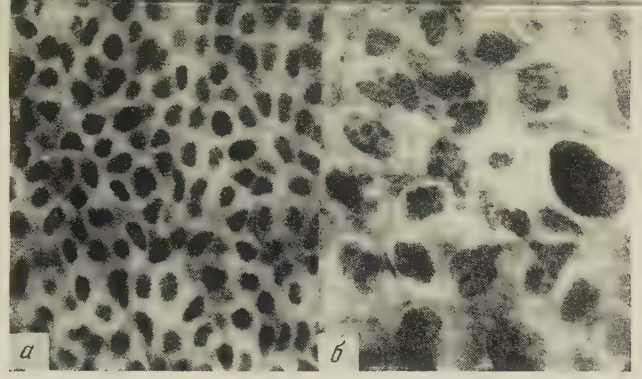


Рис. 1. Периферическая зона роговицы. Базальный слой эпителия. Плоскостной препарат. Окраска гематоксилином Ясвоина: *а* — контроль, *б* — 3600 г, 5 суток после облучения. Об. 90 имм., ок. 5 ×

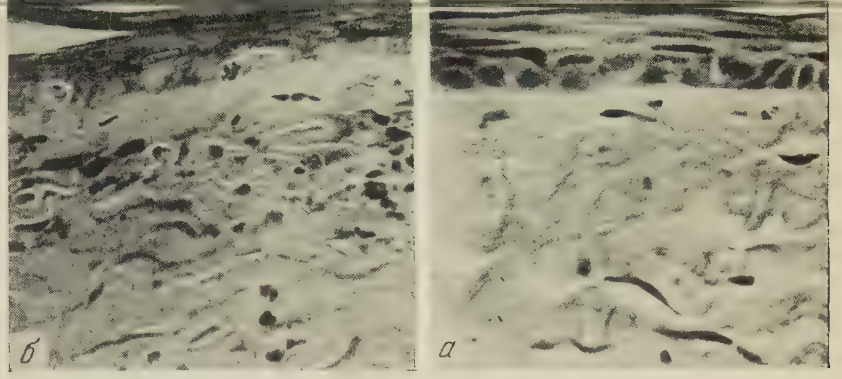


Рис. 2. Периферическая зона роговицы. Эпителий и подлежащая соединительная ткань. Окраска эозин-азуром: *а* — контроль, *б* — 3600 г, 10 суток после облучения. Об. 90 имм., ок. 5 ×

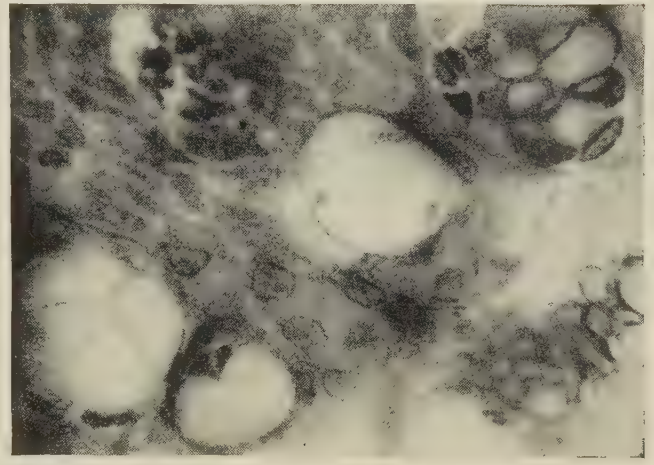


Рис. 3. Периферическая зона роговицы. Эпителий и подлежащая соединительная ткань. Окраска эозин-азуром. 3600 г, 15 суток после облучения. Об. 40 имм., ок. 5 ×

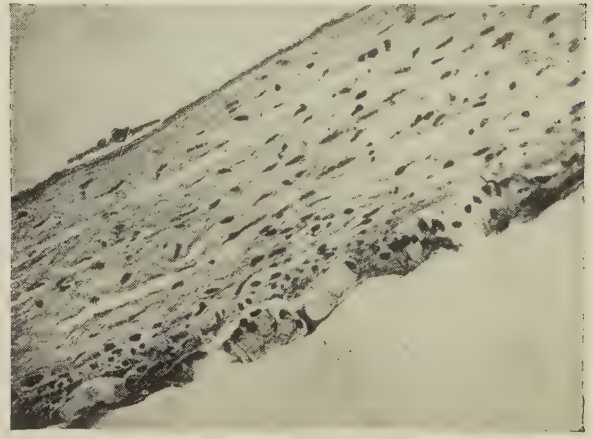


Рис. 4. Эпителий периферической зоны роговицы. Плоскостный препарат. Окраска гематоксилином по Ясвоину. 3600 г, 15 суток после облучения. Об. 90 имм., ок. 5×

расположение и оказываются распластанными на базальной мембране, а все поверхностные слои состоят из сильно уплощенных, ороговевающих клеток, которые постепенно слущиваются.

Несколько позднее гипертрофированные и многоядерные клетки образуются уже в промежуточной и в центральной зонах. Одновременно с этим на периферии роговицы, а затем и в остальных ее зонах происходит постепенное смещение многоядерных и гигантских клеток из базального в вышележащие слои и слущивание их.

Как правило, уже к 15 дню после облучения мы находим лишь остатки гипертрофированных и многоядерных клеток в составе поверхностных слоев центральной зоны роговицы. На всем остальном протяжении эпителия роговицы они исчезают раньше. В то же время клетки базального слоя периферической и промежуточной зоны большей частью увеличены в размерах, плохо окрашиваются и распластаны на базальной мембране. Среди этих бледноокрашенных клеток, в которых кое-где видны митозы, встречаются единичные, мелкие темные клетки, делящиеся амитозом. В поверхностных слоях очень резко выражено ороговение, и можно наблюдать слущивание целых клеточных пластов.

Реакция со стороны соединительной ткани роговицы на протяжении первых 2 недель после облучения сводится к следующему: из сосудистой зоны в передний отдел собственного вещества врастают расширенные капилляры, которые располагаются под эпителием. Протяженность этих сосудов к 10—15 дню достигает одной трети радиуса роговицы. Эндотелий капилляров несколько гиперплазирован, а в окружности капилляров собственное вещество разрыхлено и инфильтрировано сегментоядерными лейкоцитами. Последних особенно много на самой периферии роговицы, где они инфильтрируют почти всю толщу ее собственного вещества (рис. 2 *б*). В этом же участке роговицы ее соединительнотканные клетки увеличены в размерах и содержат довольно большие светлые ядра.

Характерно, что наиболее выраженная реакция со стороны соединительной ткани роговицы наблюдается в ее периферической зоне и проявляется отчетливо к 10—15 дню после облучения, когда в эпителии этого участка роговицы гигантские и многоядерные клетки уже исчезли. В то же время в центральной зоне роговицы собственное вещество ее имеет нормальный вид.

В более поздние сроки, на 20—30 и 45 день после облучения, в эпителии периферической зоны роговицы наблюдается вакуолизация цитоплазмы отдельных увеличенных клеток базального слоя. Цитоплазма таких клеток остается светлой, почти не окрашенной, а сморщенное пикнотичное ядро, часто несколько смещенное к периферии клетки, резко выделяется своей темной окраской. В дальнейшем вакуолярному перерождению подвергаются группы рядом лежащих клеток базального слоя или даже клеток смежных слоев. В таких участках эпителий совершенно теряет свойственное ему многослойное строение, и в его вакуолизированных клетках ядра и клеточные границы становятся плохо различимыми (рис. 3 и 4). В этих участках эпителий значительно инфильтрирован полиморфноядерными лейкоцитами.

Обращает на себя внимание тот факт, что группы дегенерирующих эпителиальных клеток чередуются с участками эпителия, в которых еще отчетливо сохраняется многослойное строение. Среди базальных клеток этих сохранившихся участков эпителия видны частые митозы и амитозы. Поверхностные слои здесь ороговевают и слущиваются.

Описанные выше случаи вакуолярного перерождения эпителиальных клеток выявляются, чаще всего, спустя 30—45 дней после облучения (в единичных случаях подобные картины наблюдаются здесь и раньше). В то же время в промежуточной зоне встречаются лишь единичные вакуолизированные клетки в поверхностных слоях, а в центральной зоне роговицы нам вообще ни разу не удалось наблюдать подобной деструкции клеток, даже и в более отдаленные сроки после облучения.

В указанный период для эпителия промежуточной и центральной зоны характерна еще некоторая дезориентация клеток базального слоя. Среди групп молодых, темных и высоких клеток здесь встречаются еще в значительном количестве клетки крупные, светлые, распластанные на базальной мембране.

Изменения со стороны соединительной ткани роговицы, спустя 30—45 дней после облучения, выявляются, как и в более ранние сроки, в области периферической зоны роговицы и локализуются лишь в переднем отделе собственного вещества, в строгом соответствии с зоной поврежденного эпителия. Измененная соединительная ткань располагается под эпителием в форме заостренного клина, расширенное основание которого обращено в сторону лимба. Здесь видны расширенные кровеносные капилляры, простирающиеся местами до $^1/_3$—$^1/_2$ радиуса. В окружности капилляров имеется множественная клеточная инфильтрация. В составе инфильтрата полиморфноядерные лейкоциты, лимфоциты, единичные оксифильные и тучные клетки и малодифференцированные клетки соединительной ткани. Основное вещество в окружности сосудов отечно и вследствие этого разрыхлено. Особенно плохо различимы фибриллярные структуры под самым эпителием. Базальная мембрана в этом участке выражена плохо, и граница между эпителием и соединительной тканью неровная. В то же время глубже лежащие участки основного вещества в этой зоне и вся толща его на остальном протяжении роговицы имеют совершенно нормальное строение.

Изучение материала, взятого на 60 и 90 сутки после облучения, позволило проследить за дальнейшей судьбой измененных участков эпителия и соединительной ткани роговицы.

Участок эпителия, содержащий гибнущие вакуолизированные клетки, постепенно замещается здоровыми клетками, образующимися за счет усиленного деления клеток базального слоя в его менее поврежденных участках, на всем протяжении роговицы. Вакуолизированные же клетки смещаются в верхние слои и потом слущиваются.

К 90 дню после облучения эпителий роговицы приближается по своему виду к нормальному, однако все еще остается несколько возбужденным. Базальный слой на всем протяжении роговицы состоит почти исключительно из молодых темных клеток, для которых характерно полисадное расположение. Граница между эпителием и соединительной тканью местами еще неровная. Общее количество эпителиальных слоев несколько превышает норму. В соответствии с наступающей репарацией эпителия к исходу 3 месяца после облучения наблюдается и нормализация соединительной ткани роговицы.

Применение меньших доз вызывало менее выраженное повреждение тканей роговицы. Облучая роговицу дозой в 1800 и 750 r, мы видели в ее эпителии и подлежащей соединительной ткани картины, аналогичные тем, которые мы встречали при больших дозах в ранние сроки после облучения. Вакуолярного перерождения клеток эпителия нам наблюдать в этих сериях ни разу не удалось.

Репарационные процессы в тканях роговицы, при облучении ее дозой в 1800 и 750 r, наступают значительно раньше, чем при 3600 r, и уже к 30 дню после облучения роговица глаза имеет почти нормальное строение.

Изучение всего нашего экспериментального материала показало, что лучевое повреждение роговицы надо рассматривать как повреждение целостной системы, в которой эпителий и подлежащая соединительная ткань функционально взаимосвязаны. Эта взаимосвязь особенно отчетливо выявляется во второй период развития лучевого повреждения роговицы, когда происходит частичная деструкция ее эпителия.

Наблюдаемое нами вакуолярное перерождение части эпителиальных клеток при дозе 3600 r является, как нам кажется, результатом нарушения нормальной корреляции между эпителием и соединительной тканью роговицы, обусловленного лучевым воздействием.

Изучая развитие лучевого повреждения роговицы, мы обратили внимание на то обстоятельство, что имеется определенное различие в интенсивности повреждения на периферии и в центре роговицы. Именно в периферической зоне роговицы разыгрываются наиболее резко выраженные изменения эпителия и подлежащей соединительной ткани, приводящие при дозе в 3600 г к деструкции эпителия. В центральной зоне роговицы изменения эпителия всегда менее выражены, а соединительная ткань на всем протяжении развития лучевого повреждения сохраняет нормальный вид.

В нашей предыдущей работе ([12]) было показано, что и реактивные изменения нервных элементов роговицы глаза при облучении ее рентгеновскими лучами тоже наблюдаются главным образом в периферической зоне. В опытах ряда исследователей ([5]) мы также находим указание на то, что периферическая зона роговицы является более радиочувствительной, чем ее центральная часть.

Различная повреждаемость центра и периферии роговицы может быть, как нам кажется, объяснена тем, что ткани в центре роговицы физиологически менее активны, чем в ее периферической зоне, где в норме отмечается значительно бо́льшая митотическая активность эпителиальных клеток ([11, 13]) и где сосредоточены сосуды и основная масса концевых нервных аппаратов роговицы.

Такое представление согласуется и с некоторыми данными ([14,15]), говорящими о существовании определенной зависимости между радиорезистентностью ткани и уровнем обменных процессов в ней, обусловленных ее кровоснабжением.

Первый Ленинградский медицинский институт
им. И. П. Павлова

Поступило
10 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Chalupecky, Zbl. f. pract. Augenheilkunde, **21** (1897). [2] С. Л. Аронштам, К вопросу о влиянии лучей радия на различные отделы нормального глаза (преимущественно сетчатку), Диссертация, СПб, 1907. [3] J. Jacoby, Strahlentherapie, **16** (1924). [4] W. Rohrschneider, Arch. f. Ophthalmol., **121**, (1929). [5] H. Scheie, R. Dennis, R. Ripple, L. Calcius, Am. J. Ophthalmol., **33**, № 4 (1950). [6] Г. С. Стрелин, Вестн. рентгенол. и радиол., **13**, в. 1 (1934). [7] Г. С. Стрелин, Вестн. рентгенол. и радиол., **15**, в. 1 (1935). [8] Г. С. Стрелин, ДАН, **73**, № 6 (1950). [9] И. Б. Бычковская, Бюлл. эксп. биол. и мед., № 10 (1952). [10] И. В. Шиффер, Бюлл. эксп. биол. и мед., **34**, в. 3, № 9 (1952). [11] И. В. Шиффер, О процессах повреждения и репарации эпителия роговицы при облучении рентгеновыми лучами, Диссертация, Л., 1954. [12] Т. В. Крестинская, ДАН, **103**, № 2 (1955). [13] В. В. Козлов, ДАН, **99**, № 2 (1954). [14] И. Е. Эльпинер, Усп. совр. биол., **34**, в. 2 (1952). [15] H. M. Patt, Physiol. Rev., **33**, № 1 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

БИОФИЗИКА

Г. Н. РАУТИАН и Н. В. ЛОБАНОВА

СООТНОШЕНИЕ ЦВЕТОВЫХ ПРОСТРАНСТВ НОРМАЛЬНОГО И АНОМАЛЬНОГО ТРИХРОМАТОВ

(Представлено академиком В. П. Линником 18 IV 1957)

В настоящее время можно принимать, по крайней мере в отношении дейтераномалов ([1–4]), что они отличаются от нормальных наблюдателей измененными кривыми спектральной чувствительности $\gamma'(\lambda)$ своих «зеленочувствительных» приемников — тех, которые не работают у дейтеранопов. Поэтому у них существует свое особое многообразие цветов, которое может рассматриваться, как аффинное трехмерное векторное пространство, так же как и пространство нормальных трихроматов. Каждая точка такого пространства может быть в целях геометрического представления приведена в однозначное соответствие с некоторой точкой обычного эвклидова пространства.

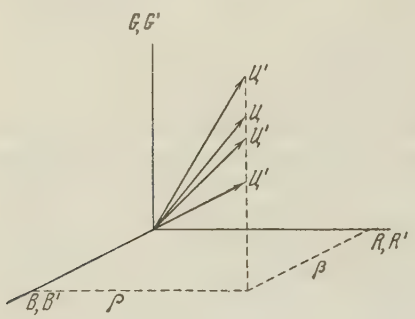


Рис. 1

Совместим оси R, G, B и R', G', B' основных физиологических координатных систем нормального и аномального трихроматов, и пусть орты по всем осям будут одинаковы, что всегда возможно допустить в силу аффинности цветового пространства.

Из-за различия спектральной чувствительности приемников вектор цвета, отвечающий некоторому заданному спектральному распределению плотности излучения $E(\lambda)$ должен занимать в таком совместном координатном углу у аномального трихромата иное положение, чем у нормального.

Если у дейтераномала, как уже упоминалось, $\gamma'(\lambda) \neq \gamma(\lambda)$, то для основных физиологических координат цвета излучения $E(\lambda)$ получается:

$$\rho' = \int_{380}^{780} E(\lambda)\,\rho'(\lambda)\,d\lambda = \int_{380}^{780} E(\lambda)\,\rho(\lambda)\,d\lambda = \rho,$$

$$\gamma' = \int E(\lambda)\,\gamma'(\lambda)\,d\lambda \neq \int E(\lambda)\,\gamma(\lambda)d\lambda \neq \gamma,$$

$$\beta' = \int E(\lambda)\,\beta'(\lambda)\,d\lambda = \int E(\lambda)\,\beta(\lambda)\,d\lambda = \beta,$$

т. е. вектор цвета, отвечающий излучению $E(\lambda)$, будет отличаться у дейтераномала только по одной координате γ (рис. 1). Группа излучений $E_1(\lambda)$, $E_2(\lambda)$, $E_3(\lambda)$, для которых координаты цвета в «нормальной» системе одни и те же («одинаково-выглядящие» или метамерные излучения Шредингера

(6)), для дейтераномала таковой не будет. Однако для всех этих излучений имеем:

$$\rho = \rho_1 = \rho_2 = \rho_3, \qquad \beta = \beta_1 = \beta_2 = \beta_3,$$

и только значение $\gamma \neq \gamma_1 \neq \gamma_2 \neq \gamma_3 \ldots$, как это было показано для некоторого излучения $E(\lambda)$ выше.

Следовательно, вместо одной «нормальной» цветовой точки у дейтераномала может быть несколько цветовых точек, различающихся одной только координатой γ' по оси G', как это представлено также на рис. 1. Иначе говоря, нормальный трихромат не видит различий между метамерными для него излучениями $E_1(\lambda)$, $E_2(\lambda)$, $E_3(\lambda)$, в то время как дейтераномал может их различать.

Также справедливым должно быть и обратное положение. Метамерные для дейтераномала излучения $E'(\lambda)$, $E''(\lambda)$, $E'''(\lambda)$, т. е. дающие для него одну цветовую точку, будут различаться нормальными наблюдателями и дадут ряд цветовых точек.

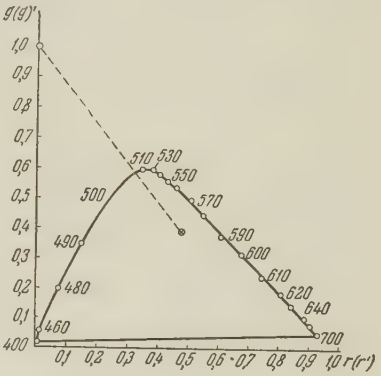


Рис. 2

Переходя к плоскостному графику цветностей, будем иметь на нем по условию общие координатные оси $r(r')$ и $g(g')$, на которых отсчетам 1,0 и 0,1 будут отвечать точки-следы осей $R(R')$ и $G(G')$, а отсчету 0,0 — точка-след осей $B(B')$. Различие обоих наблюдателей выразится теперь в смещениях точек цветности у дейтераномала относительно «нормальной» точки вдоль прямой, соединяющей данную «нормальную» точку с точкой 1,0 на оси $g(g')$ (см. рис. 2).

В наших опытах метамерные для нормального трихромата излучения осуществлялись на установке, представленной схематически на рис. 3 и состоявшей из двух монохроматоров M_1 и M_2 и трехцветного колориметра K.

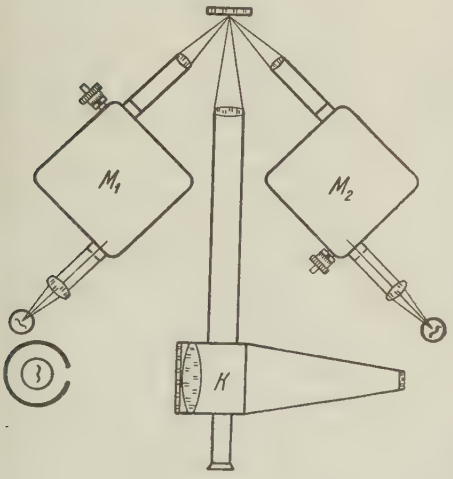


Рис. 3

Цвет $Ц$, осуществляемый на экране $Э$ с помощью M и M_2 наблюдался нормальным трихроматом в одном из полуполей колориметра. К этому цвету подравнивался цвет, получаемый в колориметре смешением трех его основных цветов и наблюдаемый в другом полуполе.

Имеем, следовательно, для нормального трихромата равенство:

$$Ц = \omega_1 Ц(\lambda_1) + \omega_2 Ц(\lambda_2) = a \cdot K_0 + b \cdot З_0 + в \cdot C_0.$$

Варьируя λ_1 и λ_2 вращением волновых барабанов, a, ω и ω_2 — изменением ширины щелей, нормальный трихромат осуществлял ряд излучений, составленных из смеси двух монохроматических излучений и имеющих один и тот же, одинаковый с установленным в колориметре, цвет: $Ц = aK_0 + бЗ_0 + вC_0$. Эти излучения образуют, следовательно, одну метамерную для нормального трихромата группу. Каждая комбинация мо-

нохроматических излучений, полученная на экране *Э* нормальным наблюдателем, предъявлялась затем аномалу, который должен был восстановить для себя цветовое равенство с помощью колориметра.

Подобные эксперименты были проведены тремя дейтераномалами на четырех цветах. «Белый» цвет был осуществлен шестью различными парами излучений (λ_1) и (λ_2), а остальные три цвета—сине-зеленый, желтый и зеленовато-желтый — четырьмя различными парами (λ_1) и (λ_2). Поскольку дейтераномалы мало различались между собой и давали близкие показания, их результаты соответственно усреднялись.

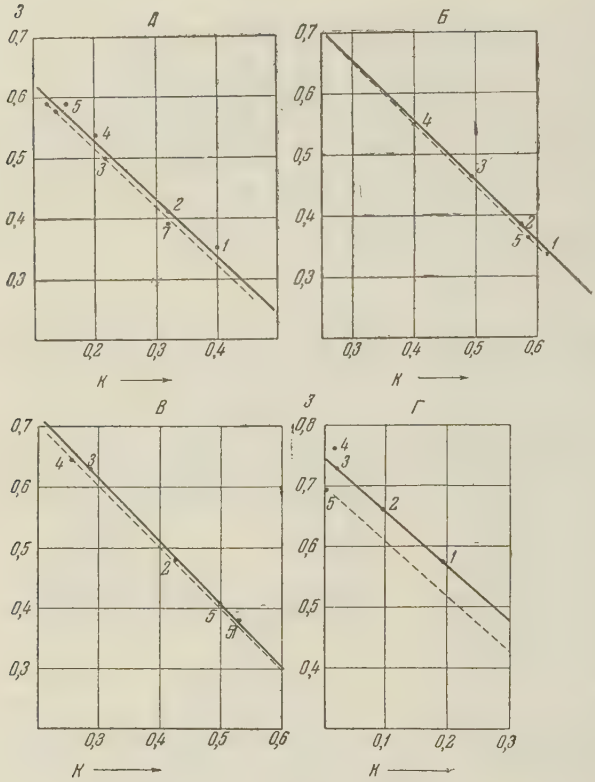


Рис. 4

Эти данные представлены на рис. 4 в плоскости цветностного графика *K*, *З* колориметра.

Здесь видно, что каждая цветовая точка нормального наблюдателя действительно распадается для дейтераномала на ряд точек, располагающихся на линии, достаточно близкой к прямой. Направления этих прямых хорошо соответствуют направлениям изоцветностных прямых дейтеранопа*, проходящих через соответствующие цветовые точки нормального наблюдателя и через точку $K = 3{,}55$, $З = -2{,}75$ (т. е. $x = 1{,}65$; $y = -0{,}65$), взятую здесь по Юстовой ([6]) (это представлено на рис. 4 пунктиром).

№№ точек	*А* Белый цвет		*Б* Желтый цвет		*В* Зеленовато-желтый цвет		*Г* Сине-зеленый цвет	
	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2	λ_1	λ_2
1	640	494	650	507,5	640	503,5	640	498
2	620	492	640	507	620	501	600	497
3	600	490	620	506	590	492	580	495
4	590	488	600	498	583	480	560	489
5	578	479	Цв. точка нормальн. наблюдателя					
6	572	440						
7	Цв. точка норм. набл.							

Полученные нами результаты являются еще одним подтверждением того, что у дейтераномалов особенности их цветового зрения вызваны отличием спектрального хода кривой чувствительности $\gamma(\lambda)$ одного только второго рода приемников (*G*), как это принималось ранее Крисом ([1]) и Кольраушем ([2]), показано в аналогичном опыте Вышецким ([3]) и доказывалось одним из нас ([4]).

Вместе с тем эти результаты позволяют утверждать, что неразличение дейтераномалом метамерных для него излучений, различаемых нормаль-

* Отступление ряда точек дейтераномала от этой прямой в случае сине-зеленого цвета объясняется небольшим индивидуальным отличием третьего приемника (*B*) у нашего нормального трихромата.

ным трихроматом как разноцветные, или обратное соотношение, не должно рассматриваться как свидетельство заниженной остроты цветоразличения, т. е. это не есть проявление цветослабости ([7]) того или другого наблюдателя.

Поступило
3 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] I. v. Kries, Helmholtz's Hanbd. d. Physiol. Optik, **2**, 1911, S. 345. [2] F. Kohlrausch, Handb. d. norm. u. pathol. Physiol., **12**, Hälfte 2, 1931, S. 1560. [3] G. Wyszecki, Die Farbe, **1**, № 2, 39 (1953). [4] Н. В. Лобанова, ДАН, **110**, № 4, 552 (1946). [5] E. Schrödinger, Ann. d. Phys., **63**, 397 (1920). [6] Е. Н. Юстова, ДАН, **74**, № 6, 1069 (1950). [7] Г. Н. Раутиан, ДАН, **111**, № 1, 92 (1956).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

В. Н. ГРИДНЕВ и В. И. ТРЕФИЛОВ

О СВЯЗИ ПАРАМЕТРОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ АУСТЕНИТА С ТЕМПЕРАТУРОЙ НАЧАЛА МАРТЕНСИТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ В СПЛАВАХ ЖЕЛЕЗА С УГЛЕРОДОМ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 17 IV 1957)

Вопросу о связи параметров решетки аустенита с температурой начала мартенситного превращения в последнее десятилетие посвящено несколько работ. В. Д. Садовский и М. В. Якутович [1], экстраполировав значения параметра γ-фазы в интервале температур между известными величинами параметров γ-фазы при высоких температурах и параметров остаточного аустенита (рис. 1) и сопоставив полученную диаграмму с мартенситной кривой для сталей, пришли к выводу, что мартенситное превращение независимо от содержания углерода в стали начинается при вполне определенной постоянной величине параметра аустенита. Позже аналогичный результат был получен С. Ф. Юрьевым [2] (рис. 2).

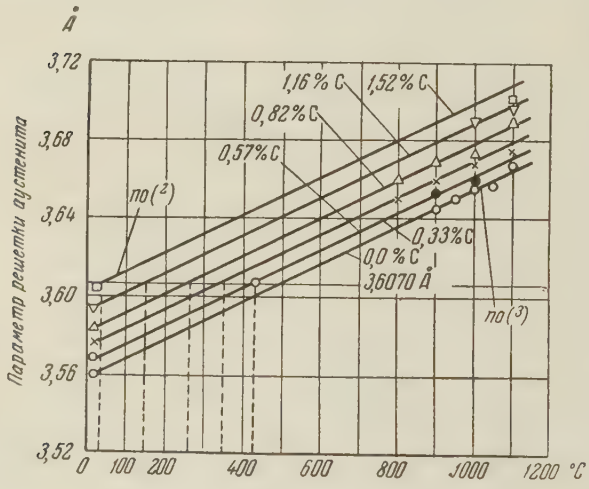


Рис. 1

Однако более тщательно выполненное построение аналогичной диаграммы А. П. Гуляевым и Я. Э. Санчуком [3] показало, что в действительности параметр решетки аустенита при мартенситных температурах несколько зависит от содержания углерода в стали.

Во всех отмеченных работах за исходные данные для экстраполяции со стороны низких температур принимались значения параметров остаточного аустенита, т. е. допускалось, что в процессе мартенситного превращения от мартенситной точки до комнатных температур параметр остаточного аустенита подвержен только температурным изменениям. Между тем микроструктурное изучение мартенситного превращения указывает на возможное действие еще одного, не принимавшегося во внимание фактора. С момента начала превращения при непрерывном охлаждении возникают иглы-пластины мартенсита, постепенно образующие очень жесткий каркас, в отсеках или ячейках которого остается непревратившийся остаточный аустенит. Мартенситное превращение сопровождается положительным объемным эффектом и поэтому возникновение новой иглы мартенсита внутри аустенитной ячейки должно вызвать определенное сжатие остаточного аустенита и уменьшить его параметр.

В этом отношении интересные данные имеются в работе ([4]), где приводятся результаты исследований Вефера, Вестгрена и Крайнера по определению параметра «недеформированного» аустенита (рис. 3), т. е. тех значений параметра, которые должен был бы иметь аустенит при комнатной температуре, если каким-либо путем предотвратить мартенситное превращение. Эти данные были получены следующим образом: строилась зависимость параметра решетки аустенитных сталей в функции от содержания легирующего элемента при постоянном содержании углерода, которая затем экстраполировалась на нулевое содержание легирующего элемента. Рис. 3 показывает, что остаточный аустенит действительно находится в сжатом состоянии, что должно учитываться при построении описанных выше графиков. При температуре мартенситной точки аустенит не сжат, и поэтому для установления соотношений между удельным объемом и температурой превращения следует пользоваться для экстраполяции параметрами «недеформированного» аустенита по рис. 3. Соответствующее построе-

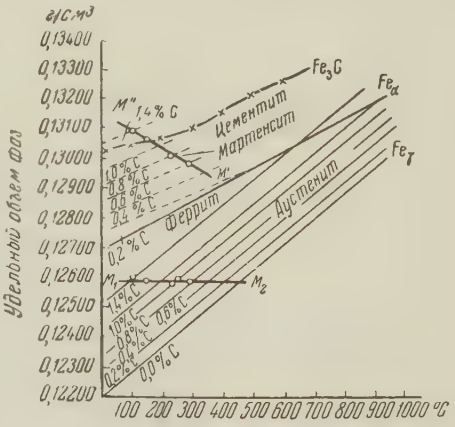


Рис. 2

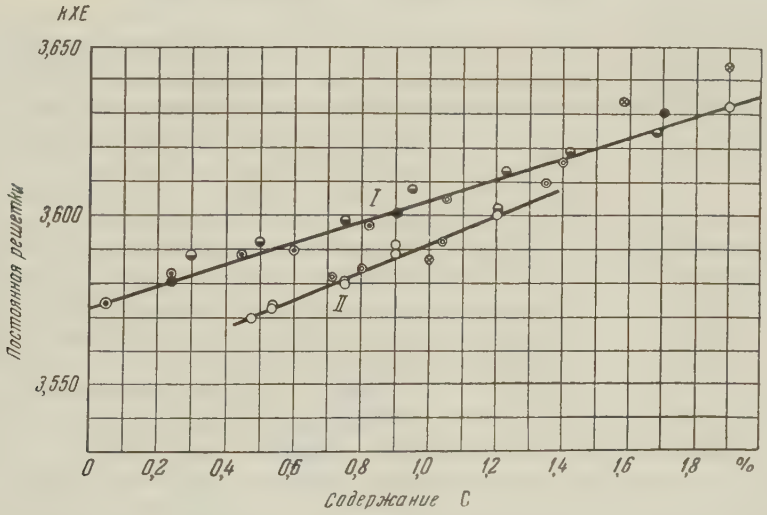


Рис. 3. Параметры остаточного и «недеформированного» аустенита при комнатных температурах ([4]): *I* — по измерениям на метрованных сталях, *II* — по измерениям на остаточном аустените

ние выполнено на рис. 4. Значения периода решетки γ-фазы при высоких температурах были взяты по данным работы ([5]), при комнатной температуре — из кривой *I* рис. 3, температуры мартенситных точек — по ([6]).

Из рис. 4 следует, что в действительности параметр аустенита при температуре начала мартенситного превращения при увеличении содержания углерода в стали существенно изменяется.

Для получения непосредственных данных о сжатии аустенита при мартенситном превращении нами был проведен следующий опыт. Образец

стали с содержанием 0,84% C, 16,1% Ni, 1,8% Mn, с низкой мартенситной точкой (—10°), подвергался закалке в воду от температур 930—950°. После такой обработки образец практически полностью имел аустенитную структуру. На установке УРС-50И в железном излучении по линии (220) был

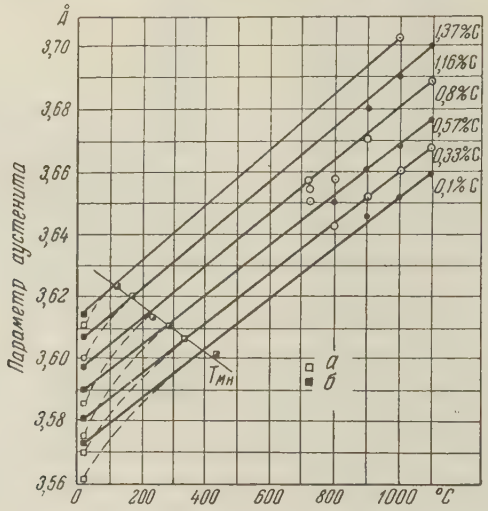


Рис. 4. Зависимость параметра аустенита при температурах мартенситной точки от содержания углерода в стали. *а* — деформированный аустенит, *б* — недеформированный аустенит

определен параметр решетки аустенита. Затем образец в течение 30 мин. выдерживался при температуре —74° (при этом примерно 50% аустенита превращалось в мартенсит) и вновь определялся параметр решетки. Следующей операцией было охлаждение до —183° (степень превращения около 80%) и третья съемка для определения параметра. Линии с углами отражения большими, чем от плоскости (220), использовать не удалось, так как они сильно размывались. Относительная ошибка при измерении постоянной решетки составляла $\pm$ 0,06%.

Таблица 1

Температура охлаждения, °C	Степень превращения, %	Значение параметра решетки аустенита, кХ
+10	0—1	3,596
—74	50	3,589
—183	80	3,584

Результаты определения параметра аустенита в зависимости от количества образовавшегося мартенсита приведены в табл. 1.

Таким образом, получены прямые данные, подтверждающие сжатие аустенита под воздействием мартенситного превращения.

Следует считать, что имеющиеся в литературе ([1],[2]) высказывания о том, что превращения аустенита в мартенсит наступают в тот момент, когда атомы железа в γ-решетке сближаются до вполне определенного предела, не соответствуют действительности.

Поступило
20 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Д. Садовский, М. В. Якутович, ДАН, 57, № 4 (1947). [2] С. Ф. Юрьев, Удельные объемы фаз в мартенситном превращении, 1950. [3] А. П. Гуляев, Термическая обработка стали, М., 1953. [4] E. Houdremont, O. Krisement, Arch. f. Eisenhüttenwesen, 1, 2, 53 (1953). [5] H. Esser, G. Müller, Arch. f. Eisenhüttenwesen, 4, 7 (1933—1934). [6] Я. С. Уманский, Б. Н. Финкельштейн, М. Е. Блантер, Физические основы металловедения, М.,1949.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Ю. П. НИКИТИН и О. А. ЕСИН

ТОК ОБМЕНА МЕЖДУ ЖИДКИМ МЕТАЛЛОМ И ШЛАКОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 12 IV 1957)

Для уточнения и проверки ([1]) значений емкости двойного слоя (C_g) на границе металл — шлак и сопротивления реакции (R_p), полученных нами ранее ([2]) при 50 гц, были осуществлены измерения в широком диапазоне частот: от 50 до 17000 гц.

Опыты проводились при температурах 1480—1560° в печи угольного сопротивления, куда помещался тигель из плавленой окиси магния. Тонкие наклонные и вертикальные каналы его (рис. 1) примерно наполовину заполнялись жидким металлом ([3]), а выше его, в центральном отделении и вертикальных каналах, находился расплавленный шлак. Оба электрода имели одинаковый состав и равную поверхность контакта с шлаком. При ее определении учитывалось, что в узких каналах ($r = 2{,}75$ мм) граница раздела фаз имела почти сферическую форму. Обычно графитовые, а в случае железа и марганца — вольфрамовые, токоподводы присоединялись к мосту переменного тока для измерения емкостей и сопротивлений, который питался от генератора звуковой частоты, причем амплитуда напряжения на ячейке не превышала 15 мв. С помощью двухлампового усилителя ток, измеряемый нуль-прибором, предварительно увеличивался примерно в 200 раз*.

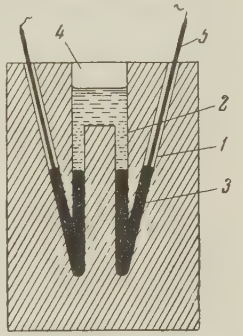


Рис. 1. Общий вид тигля: *1* — наклонные и *2* — вертикальные каналы, *3* — жидкий металл, *4* — центральное отделение, *5* — токоподводы

Как показали измерения, величина емкости C_g почти не менялась с увеличением частоты переменного тока. Это говорит о малой концентрации определяющих потенциал ионов ([3]). Последнее согласуется с ранее высказанными соображениями ([2]) о том, что потенциал на исследуемой границе фаз образуется путем перехода ионов железа из металла в шлак. Содержание этих ионов в электролите обычно невелико (около 1 вес. %) и в обкладке двойного слоя находятся преимущественно другие катионы.

При отсутствии последних в шлаке следует ожидать диффузного строения этой обкладки и пониженного значения емкости двойного слоя ([3]). Опыты подтвердили ожидания. Для границы сплава Fe, C (4,3% C) с борным ангидридом, содержащим около 1,54% FeO, была получена весьма малая емкость 4,6 $\mu F/см^2$. Сравнительно прочная связь катионов железа с расплавом обусловила и небольшую величину тока обмена, а именно 1 $ма/см^2$.

Напротив, введение в электролит большого количества катионов натрия (39,3% Na_2O, 59,46% B_2O_3, 1,24% FeO), которые, располагаясь в обкладке двойного слоя, практически ликвидируют ее диффузность, повысило емкость до нормальной величины, т. е. до 15,3 $\mu F/см^2$. Ток обмена

* В монтаже моста, генератора и усилителя принимал участие Н. П. Никитин.

увеличился при этом до 120 ма/см², вероятно вследствие резкого ослабления связи катионов железа с расплавом.

Как и следовало ожидать, применение высоких частот сильно понизило сопротивление реакции. По найденным значениям R_p были подсчитаны токи обмена $i_0 = \frac{RT}{nF} \cdot \frac{1}{R_p}$. Оказалось, что величина их для сплавов железа определяется лишь концентрацией ионов последнего в шлаке. Так, у двух различных электролитов: 1) 30,2% CaO, 54,0% SiO_2, 15,0% Al_2O_3 и 2) 37,2% CaO, 24,0% SiO_2, 38,0% Al_2O_3, содержащих равные концентрации железа (0,8% FeO), ток обмена для сплава Fe, C (4,3% C) оказался одинаковым и равным 65 ма/см². Иначе говоря, замена значительных количеств SiO_2 на Al_2O_3 не отразилась на величине i_0.

Подобным же образом на границе сплава Fe, Si (44,9% Si) с первым шлаком ток обмена остался практически тем же, 50 ма/см². Небольшое снижение его обусловлено уменьшением концентрации FeO в шлаке до 0,54%. Напротив, повышение содержания последнего ведет к увеличению i_0. Так, для сплава Fe, P (19,8% P) и шлака 28,44% CaO, 65% P_2O_5 и 6,56% FeO ток обмена составлял 260 ма/см²*, а на границе Fe (28% FeO, 13% CaO, 35% SiO_2, 24% Al_2O_3) он возрос до колоссальной величины 880 а/см². Сходная зависимость между i_0 и концентрацией наблюдалась и в водных растворах (4).

Приведенные факты еще раз свидетельствуют о том, что определяющим потенциал процессом на этих электродах является обмен ионами железа. Несмотря на большие содержания кремния, кальция, алюминия и фосфора, они не оказывают заметного влияния на величину i_0. Это обусловлено тем, что потенциалы указанных элементов значительно отрицательнее железа. Их ионы либо прочно связаны с шлаком (Si, Al, P), либо нерастворимы в железе (Ca).

Если же ввести в электролит ионы, электрохимический потенциал которых близок к железу, то величина тока обмена возрастает. Таким ионом является сера. Действительно, на границе раздела Fe, C, S (4,2%C, 0,13% S; 41,53% CaO, 40,2% SiO_2, 14,2% Al_2O_3, 1,72% FeO, 2,25% CaS) после выдержки системы около двух часов при температуре опыта ток обмена оказался равным 145 ма/см², т. е. примерно вдвое большим, чем в присутствии в шлаке только малых количеств ионов железа (1—2%).

Для сплавов марганца была найдена аналогичная зависимость величины тока обмена от концентрации ионов марганца в электролите. Так, для шлака (1) замена сплава Mn, C (6,8% C) на Mn, Si (19% Si) уменьшила ток обмена с 75 до 60 ма/см², вероятно вследствие снижения концентрации MnO в электролите с 1,4 до 1,16%. Переход к шлаку с большим содержанием MnO резко повысил величину i_0. На границе Mn (36% MnO, 14,5% CaO, 24,5% SiO_2, 25% Al_2O_3) ток обмена также возрос до колоссальной величины 1100 а/см².

Такие громадные токи нельзя объяснить исходя из прямой пропорциональности величины i_0 концентрациям FeO или MnO в шлаке. В самом деле, допуская даже, что на границе с металлом возникает тонкий слой шлака, состоящий только из FeO и Mn, получим ток обмена в несколько ампер на 1 см². Такая величина близка к найденной методом радиоактивных изотопов (22 а/см²) (5). Вероятно, в нашем случае наряду со сравнительно медленным переходом ионов железа и марганца из одной фазы в другую имел место быстрый обмен электронами, т. е. перезарядка Me^{2+} до Me^{3+} и обратно. Она была особенно интенсивна в концентрированных растворах FeO и MnO, богатых Fe_2O_3 и Mn_2O_3, что, по-видимому, и обусловило весьма высокие токи обмена.

Большие значения i_0 в случае Fe и Mn говорят о малой вероятности появления химической поляризации при электролизе железистых и марган-

---

* В этих измерениях принимал участие Е. С. Воронцов.

ловистых шлаков. Действительно, опыт показывает что обнаруженная здесь поляризация является концентрационной (6).

В заключение сопоставим закономерности, наблюдаемые для токов обмена, с таковыми для поверхностного (σ_n) и межфазного (σ_M) натяжений. На рис. 2 приведены величины σ_n и σ_M для сплавов Fe — C, Fe — P (7), Mn — C (8), Fe — Si, Mn — Si. Значения σ_n получены методом максимального давления (9), σ_M — совместно с С. И. Попель методом сидячей капли. Для сплавов Fe — Cu, Fe — P величина σ_n мало отличается от σ_M. Для сплавов Fe — Si и Mn — Si с высокой концентрацией Si величина σ_M также близка к σ_n чистого кремния (10). Это указывает на слабое взаимодействие металла с второй фазой, т. е. с шлаком, содержащим CaO, SiO_2 и Al_2O_3, что согласуется с малыми токами обмена. По-видимому, и для Mn — C величины σ_n и σ_M должны различаться мало. Напротив, введение в шлак MnO ведет к увеличению тока обмена и к существенному снижению величины σ_M для марганца (8).

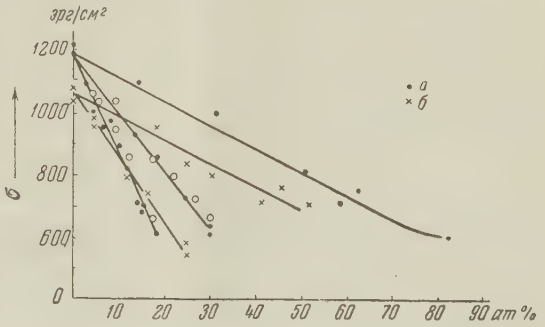


Рис. 2. Зависимость поверхностного (*а*) и межфазного (*б*) натяжений для сплавов: *1* — Fe—C (39% CaO, 35% SiO_2, 26% Al_2O_3); *2* — Fe—P (39% CaO, 35% SiO_2, 26% Al_2O_3); *3* — Mn—C (25% CaO, 63% SiO_2, 12% Al_2O_3); *4* — Fe—Si (25% CaO, 63% SiO_2, 12% Al_2O_3); *5* — Mn—Si (25% CaO, 63% SiO_2, 12% Al_2O_3)

Поступило
12 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. В. Эршлер, ЖФХ, **22**, 683 (1948). [2] Ю. П. Никитин, О. А. Есин, ДАН, **111**, 133 (1956). [3] А. Н. Фрумкин, В. С. Багоцкий, З. А. Иофа, Б. Н. Кабанов, Кинетика электродных процессов, М., 1952. [4] H. Gerischer, K. E. Staubach, Zs. phys. Chem., **6**, 118 (1956). [5] G. Derge, C. E. Birchenall, J. Metals., **5**, 1648 (1953). [6] О. А. Есин, Г. А. Топорищев, ЖФХ, **31**, 474 (1957). [7] Ю. П. Никитин, О. А. Есин, С. И. Попель, ДАН, **87**, 813 (1952). [8] Ю. П. Никитин, О. А. Есин, ДАН, **107**, 847 (1956). [9] И. Т. Срывалин, О. А. Есин, Ю. П. Никитин, Тр. Уральск. политехн. инст., Сборн. № 49, 95 (1954.) [10] W. G. Kingery, M. Humenin, J. Phys. Chem., **57**, 359 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ТЕХНИЧЕСКАЯ ФИЗИКА

Член-корреспондент АН СССР И. А. ОДИНГ

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ОБЩЕГО УРАВНЕНИЯ ПОЛЗУЧЕСТИ МЕТАЛЛОВ

В работе ([1]), исходя из дислокационных представлений, было показано, что скорость ползучести $v_p = d\varepsilon_p / dt$ пропорциональна количеству дислокаций, подготовленных к движению в момент времени t:

$v_p = AW_0 / (1 + \alpha t)^m$ для затухающей ползучести; (*)

$v_p = AW_0 (1 + \alpha t)^m$ для ползучести с увеличивающейся во времени скоростью, (**)

где A, α и m — коэффициенты, зависящие от природы металла и условий опыта; W_0 — количество дислокаций, подготовленных к движению в момент начала опыта ($t = 0$).

Исходя из этих уравнений, получаются основные уравнения кривых ползучести, экспериментально установленные различными авторами: для затухающей ползучести (из уравнения (*))

$$\varepsilon_p = \frac{AW_0}{\alpha (m-1)}\left[1 - \frac{1}{(1+\alpha t)^{m-1}}\right] \quad \text{при } m > 1;$$

$$\varepsilon_p = \frac{AW_0}{\alpha} \ln (1 + \alpha t) \quad \text{при } m = 1;$$

$$\varepsilon_p = \frac{AW_0}{\alpha (1-m)} \left[(1 + \alpha t)^{1-m} - 1\right] \quad \text{при } m < 1;$$

для ползучести с постоянной скоростью

$$\varepsilon_p = AW_0 t \quad \text{при } m = 0;$$

для ползучести с возрастающей скоростью (из уравнения (**))

$$\varepsilon_p = \frac{AW_0}{\alpha (m+1)} [(1 + \alpha t)^{m+1} - 1] \quad \text{при } m \gtrless 1.$$

Универсальность уравнений (*) и (**) и их хорошая согласованность с экспериментальными данными, полученными при испытании в различных условиях и для разных по природе металлов и сплавов, заставляет более детально рассмотреть физическую сущность тех коэффициентов, которые входят в эти уравнения.

Рассматривая число дислокаций, подготовленных к движению в данный момент времени t, необходимо допустить, что в металле, находящемся под напряжением $\tau_1 = \text{const}$, вызванным действием внешних сил, имеются еще и другие задержанные препятствиями дислокации, которые в данный момент преодолеть эти препятствия не могут. Для преодоления препятствий с большими критическими напряжениями $\tau_x > \tau_1$ необходимо увеличить напряжение τ_1 или путем увеличения внешних сил (этот случай здесь не рассматривается) или путем термической флуктуации. Энергия активации, необходимая для осуществления этого акта пластической деформации, должна зависеть от разности величин τ_1 и τ_x.

Распределение задержанных дислокаций, равно как и источников дисло-аций, по величине критических напряжений можно представить в следую-ем виде. Прежде всего следует различать дислокации, расположенные на раницах зерен, от дислокаций в самих зернах. На границах зерен наиболь-ее число дислокаций должно быть с относительно малым критическим на-яжением, как это схематически представлено линией *abc* (рис. 1).

К такому утверждению можно прийти по следующим соображениям:

а) на границах зерен длина дислокаций должна быть относительно ольшой и соответствовать заметной доле протяженности границы двух оприкасающихся зерен;

б) следует ожидать, что длины источников дислокаций (равно как и рас-тояния между задержавшими дислокации препятствиями) будут также меть на границах зерен бо́льшую величину, чем в самих зернах;

в) экспериментальные данные последних лет однозначно подчеркивают ущественную эффективность межзеренной пластичности в начальном этапе ластического деформирования.

Все это позволяет для межзе-енных областей рассматривать ривую распределения дислокаций о величине критического напряже-ия с круто обрывающимся участ-ом *ab*, с максимумом в точке *b* ри относительно низких критиче-ких напряжениях и плавно падаю-им участком *bc*.

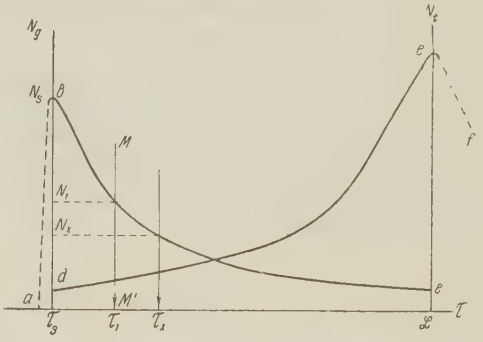


Рис. 1

Иной должна быть кривая рас-ределения дислокаций по величи-е критических напряжений во нутризеренных областях. Мы ее хематически принимаем в том виде, ак это представлено на рис. 1 кри-ой *def*. Максимум (точка *e*) этой кривой смещен в область более высоких ритических напряжений, и кривая распространяется до весьма высоких зна-ений τ (линия *ef*), ибо в зернах можно, конечно, встретить и источники ислокаций с очень малой длиной, и препятствия, расстояния между оторыми весьма малы.

Для упрощения отбросим части кривых распределения, расположенные евее точки τ_s, и будем считать, что эта точка соответствует пределу теку-ести (упругости) τ_s. Также отбросим части кривых, расположенные правее очки L, из-за высоких значений τ, не имеющих практического значения. сходя из этой схемы, можно представить следующую картину ползучести. агрузив образец до напряжения τ_1, мы введем в действие все дислокации, ритические напряжения которых $\tau < \tau_1$. Начальная деформация при этом пределится площадями, расположенными левее линии MM' и образован-ыми между осью абсцисс и частями кривых *bc* и *de*. При этом наибольшую ффективность в этом случае проявит межзеренная пластичность, как это идно при сравнении ординат кривых *bc* и *de* при $\tau = \tau_1$. До тех пор, пока апряжение не станет больше, чем τ_1, приращение деформации не будет меть места. Новые источники дислокаций, равно как и задержанные дис-окации, могут прийти в действие лишь тогда, когда за счет термической луктуации напряжение в них повысится до величины $\tau_1 + d\tau$ и больше. тот процесс вызовет новый скачок пластической деформации, величина ко-орого будет пропорциональна ординатам кривых распределения. При этих качках прямая MM' будет «перемещаться» вправо. Доля межзеренной ластичности при этом будет со временем уменьшаться, а внутризеренной — величиваться.

Уравнения кривых распределения по величине критических напряже-ий как для источников дислокации, так и для задержанных дислокаций

до настоящего времени не установлено. Примем для них экспоненциальный закон, считая (для $\tau \geqslant \tau_s$)

$$N_g = N_s \exp\left[-C_g(\tau - \tau_s)\right] \quad \text{для границ зерен и блоков;} \tag{1}$$

$$N_t = N_s^1 \exp\left[C_t(\tau - \tau_s)\right] \quad \text{для тела зерна и блоков} \tag{2}$$

(точка N_s^1 сливается с точкой d на рис. 1).

Рассмотрим в первую очередь ползучесть на границах зерен при приложенном напряжении τ_1. Число дислокаций $d(N_g)_x$ с критическим напряжением $\tau_x > \tau_1$, освобождающееся от препятствий за время dt, зависит от общего числа таких дислокаций $(N_g)_x$ и от вероятности повышения напряжения τ_1 до τ_x путем термической активации за время dt. Для функции вероятности

$$f(\tau_x - \tau_1)\,dt = \nu\,dt \exp\left[U(\tau_x - \tau_1)/kT\right], \tag{3}$$

где ν — частота колебания задержанных дислокаций. Таким образом для границ зерен (рис. 1)

$$d(N_g)_x = -(N_g)_x f(\tau_x - \tau_1)\,dt. \tag{4}$$

Остается открытым, как выразить энергию активированных напряжений $U(\tau_x - \tau_1)$. Беккер ([2]) считает ее пропорциональной $(\tau_x - \tau_1)^2$; Мотт ([3]) принимает ее $\sim(\tau_x - \tau_1)^{3/2}$, а Коттрелл ([4]) считает ее $\sim(\tau_x - \tau_1)$. Примем ее равной $U(\tau_x - \tau_1) = B(\tau_x - \tau_1)$. Тогда, используя уравнение (1),

$$d(N_g)_x = -(N_g)_x \nu \left[\frac{(N_g)_1}{(N_g)_x}\right]^{-B/C_g kT} dt. \tag{5}$$

Интегрируя это уравнение, принимая во внимание, что при $t = 0$, имеем $(N_g)_x = (N_g)_1$, получаем

$$(v_p)_g = a\gamma(N_g)_1\left[1 + \frac{\nu B}{C_g kT}\,t\right]^{-C_g kT/B}, \tag{6}$$

где $(v_p)_g = a\gamma(N_g)_x$ — скорость ползучести; γ — коэффициент пропорциональности, a — величина единичного акта скольжения, т. е. произведение из вектора Бюргерса на величину площади пробега одной дислокации.

Сопоставляя уравнение (6) с уравнением (*), видим, что для затухающей ползучести

$$A = a\gamma; \quad W_0 = (N_g)_1; \quad \alpha = \frac{\nu B}{C_g kT}; \quad m = \frac{C_g kT}{B}.$$

Для внутризеренной ползучести необходимо исходить из уравнения (2). Аналогичные рассуждения приводят к конечному результату

$$(v_p)_t = a\gamma(N_t)_1\left[1 + \frac{\nu B}{C_t kT}\,t\right]^{C_t kT/B}, \tag{7}$$

т. е., сопоставляя с уравнением (**):

$$A = a\gamma; \quad W_0 = (N_t)_1; \quad \alpha = \frac{\nu B}{C_t kT}; \quad m = \frac{C_t kT}{B}.$$

Суммарно скорость ползучести будет равна

$$v_p = (v_p)_g + (v_p)_t.$$

Следовательно, кривую ползучести следует рассматривать как слагающуюся из двух кривых: кривой затухающей ползучести, регулируемой процессами, идущими на границах зерен, и кривой с возрастающей скоростью

олзучести, контролируемой процессами, идущими внутри зерен. Первые ривые получаются после интегрирования уравнения (6), а вторые — после нтегрирования уравнения (7).

Таким образом, коэффициент A характеризует структуру металла — величину вектора Бюргерса и площади пробега одной дислокации, иными ловами, длину дислокации. Коэффициент W_0 зависит от кривой распределения и, следовательно, от величины приложенного напряжения. Коэффициенты же α и m зависят от кривой распределения (что регулируется коэффициентом C_g или C_t) и от энергии активации напряжений (что регулируется коэффициентом B), необходимой для включения в действие тех дислокаций, критическое напряжение которых τ_x больше величины приложенного напряжения τ_1. Оба коэффициента α и m зависят еще и от температуры (kT).

Поступило
21 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. А. Одинг, Доклад, прочитанный в апреле 1956 г. на Конференции по жаропрочности, Сборн. трудов, 2, Изд. АН СССР, 1957. [2] R. Becker, Phys. Zs., 26, 919 (1927). [3] N. F. Mott, F. R. N. Nabarro, Proc. Phys. Soc., 52, 86 (1940). [4] A. H. Cottrell, Dislocations and Plastic Flow in Crystals, 1953, p. 200.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ХИМИЯ

Ю. А. АРБУЗОВ и Т. А. ПИША

РЕАКЦИИ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ С С-НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯМИ

ПРИСОЕДИНЕНИЕ ПЕНТАДИЕНА-1,3 К НИТРОЗОБЕНЗОЛУ

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 19 IV 1957)

Ранее было показано, что сопряженные диеновые углеводороды реагируют с ароматическими нитрозосоединениями по схеме диенового синтеза с образованием производных 3,6-дигидро-1,2-оксазина ([1], [2]).

Целью данной работы являлось выяснение строения продукта присоединения пентадиена-1,3 к нитрозобензолу.

Реакция диенового синтеза с участием сопряженных диенов несимметричного строения изучена на ряде примеров. Так, при реакции пентадиена-1,3 с акролеином, акрилнитрилом, метилакрилатом, метилметакрилатом, этилкротонатом, стиролом были получены либо *о*-изомеры, либо смеси их с *м*-изомерами с резким преобладанием *о*-изомеров ([3-9]). При конденсации изопрена с акролеином, акрилнитрилом, метилакрилатом, метилвинилкетоном, хлорметилвинилкетоном, этиленсульфохлоридом были получены *п*-изомеры ([4, 10-12]). При реакции алкоксипренов с акролеином, акрилнитрилом, метилвинилкетоном образуются *п*-изомеры ([13-15]). При конденсации хлоропрена и фторопрена с метилацетиленилкетоном были получены *п*-изомеры ([16, 17]). При реакции хлоропрена с акриловой кислотой получен *п*-изомер ([18]).

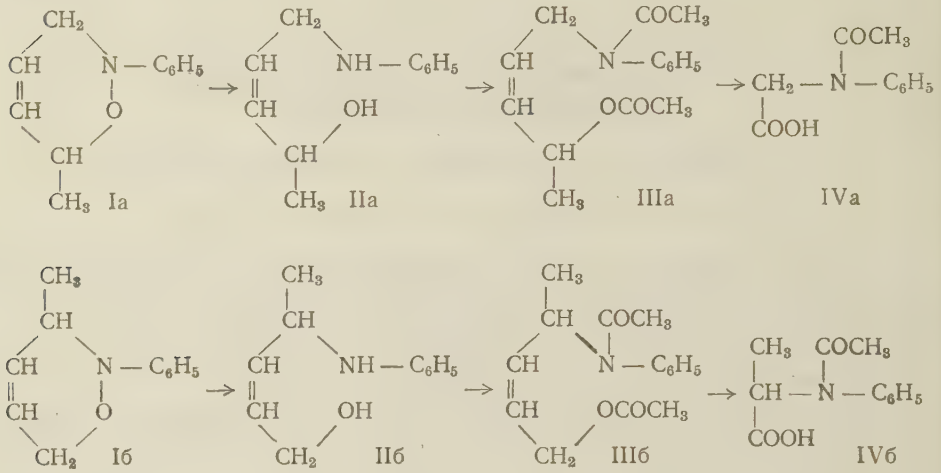
Эти данные хорошо согласуются с ионным механизмом реакции диенового синтеза, заключающимся в передаче электрона от диена к диенофилу с образованием ионного комплекса. Второй стадией процесса является перегруппировка ионного комплекса с образованием устойчивого аддукта ([19, 20]).

Однако в ряде работ были получены результаты, противоречащие ионному механизму реакции диенового синтеза. Так, при реакции бутадиен-1,3-карбоновой-1-кислоты с акриловой кислотой Альдер ([21]) получил *о*-изомер. При реакции хлорангидрида бутадиен-1,3-карбоновой-1-кислоты с хлорангидридом акриловой кислоты также был получен лишь *о*-изомер. На основании этих данных Альдер сделал заключение, что реакция диенового синтеза имеет крипторадикальный механизм. При конденсации 1-(*п*-нитрофенил)-бутадиена-1,3 с акриловой кислотой и этилакрилатом Ропп и Койнер ([22]) получили лишь *о*-изомеры. При реакции 1-цианбутадиена-1,3 с метилакрилатом и этилакрилатом Снайдер и Пус ([23]) получили *о*-изомеры. Авторы склоняются к выводу, сделанному Альдером, о радикальном механизме реакции диенового синтеза.

Вопрос о механизме реакции диенов с нитрозосоединениями до сих пор не обсуждался. Если присоединение пентадиена-1,3 к нитрозобензолу идет по ионному механизму, то должен образоваться 6-замещенный изомер Iа, возможно с примесью 3-замещенного изомера Iб.

Для установления строения продукта присоединения пентадиена-1,3 к нитрозобензолу был избран путь, примененный ранее при установлении

строения продуктов присоединения диенов к ароматическим нитрозосоединениям ([1], [2]). При восстановлении аддуктов Iа и Iб цинковой пылью и уксусной кислотой должны образоваться аминоспирты IIа и IIб, которые можно превратить в диацетильные производные IIIа и IIIб. При окислении перманганатом калия диацетильного производного IIIа должен получиться N-ацетил-N-фенилглицин IVа, а при окислении диацетильного производного IIIб должен образоваться N-ацетил-N-фенилаланин IVб.



Получение транс-пентадиена-1,3. Транс-пентадиен-1,3 был получен следующим путем: из кротонового альдегида и бромистого метилмагния получался пентен-2-ол-4, который дегидратировался над сульфатом магния при 300°. Углеводород имел такие константы: т. кип. 41,5°/748 мм, d_4^{20} 0,6810, n_D^{20} 1,4321.

Получение продукта присоединения транс-пентадиена-1,3 к нитрозобензолу и исследование его строения. К охлажденному во льду раствору 37,5 г (0,35 мол.) нитрозобензола в 400 мл хлороформа прибавлялось 27,3 г (0,4 мол.) пентадиена-1,3. Реакционная смесь оставлялась во льду на 48 час., а затем на 12 час. при комнатной температуре. Хлороформ отгонялся, а остаток перегонялся с водяным паром. Перешедшее в дистиллат желтое масло растворялось в хлороформе, и раствор высушивался сульфатом магния. Хлороформ отгонялся, а остаток фракционировался в вакууме. Получено 44,1 г почти бесцветной жидкости со следующими константами: т. кип. 94—95°/2 мм, d_4^{20} 1,0682, n_D^{20} 1,5614. MR = 53,14. Вычислено для $C_{11}H_{13}ON$ 4 F 51,95. EMR 1,19. Выход 72% теории.

	Найдено %:	C 75,50; 75,54;	H 7,56; 7,56;	N 8,43; 8,45
$C_{11}H_{13}ON$.	Вычислено %:	C 75,40;	H 7,48;	N 7,99

При восстановлении 35 г (0,2 мол.) продукта присоединения цинковой пылью и ледяной уксусной кислотой было получено 25,5 г аминоспирта состава $C_{11}H_{15}ON$, имеющего следующие константы: т. кип. 155—156°/3 мм, d_4^{20} 1,0558, n_D^{20} 1,5702. MR = 55,10. Вычислено для $C_{11}H_{15}$ ON 4 F 54,06. EMR 1,04 Выход 71% теории.

	Найдено %:	C 74,57; 74,68;	H 8,72; 8,82;	N 8,00; 7,95
$C_{11}H_{15}ON$	Вычислено %:	C 74,54;	H 8,53;	N 7,90

При ацетилировании уксусным ангидридом 22,2 г (0,125 мол.) аминоспирта было получено 31,5 г диацетильного производного аминоспирта состава $C_{15}H_{19}O_3N$ с такими константами: т. кип. 153—154°/1 мм, d_4^{20} 1,0861, n_D^{20} 1,5199. MR = 73,13. Вычислено для $C_{15}H_{19}O_3N$ 4 F 72,66. Выход 95% теории.

Найдено %:	C 68,85; 69,02;	H 7,52; 7,32;	N 5,40; 5,23
$C_{15}H_{19}O_3N$. Вычислено %:	C 68,94;	H 7,33;	N 5,36

5,22 г (0,02 мол.) диацетильного производного окислялись перманганатом калия в среде ацетона. Из продуктов окисления было выделено 1,08 г смеси кислот с т. пл. 135—148°. Было обнаружено, что смесь состоит из двух веществ, из которых одно легко растворимо в бензоле, а другое трудно растворимо. Смесь кислот была разделена на две фракции. I фракция, выделенная из бензольного экстракта (0,81 г), имела т. пл. 130—133°. II фракция, не растворившаяся в бензоле (0,24 г), имела т. пл. 181—184°.

После трех перекристаллизаций первой фракции из воды был получен N-ацетил-N-фенилаланин IVб с т. пл. 143—144°.

Найдено %:	C 63,49; 63,42;	H 6,60; 6,45;	N 6,77; 6,68
$C_{11}H_{13}O_3N$. Вычислено %:	C 63,75;	H 6,33;	N 6,76

Литературные данные: т. пл. 143° ([24]).

После трех перекристаллизаций из воды второй фракции был получен N-ацетил-N-фенилглицин IVа с т. пл. 190—192°. Смешанная проба с N-ацетил-N-фенилглицином (т. пл. 193—195°), полученным ацетилированием N-фенилглицина, расплавилась при 192—194°.

Литературные данные: т. пл. 190—191° ([25]); 194—195° ([26]); 194—195° ([1]).

Из вышеприведенных данных следует, что продукт присоединения транспентадиена-1,3 к нитрозобензолу состоит из смеси 2-фенил-6-метил-3,6-дигидро-1,2-оксазина Iа и 2-фенил-3-метил-3,6-дигидро-1,2-оксазина Iб с преобладанием последнего изомера.

Полученный результат противоречит представлению о ионном механизме реакции диенового синтеза и находится в согласии с предположением о радикальном механизме этой реакции.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
12 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Ю. А. Арбузов, ДАН, **60**, 993 (1948); Ю. А. Арбузов, Н. Л. Федюкина, ДАН, **60**, 1173 (1948); Ю. А. Арбузов, ДАН, **63**, 531 (1948); **76**, 681 (1951); **78**, 59 (1951); Изв. АН СССР, ОНХ, **1951**, 459; **1952**, 344; 1952, 547; Ю. А. Арбузов, Н. Л. Федюкина, В. В. Шавырина, Р. И. Шепелева, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 566; Ю. А. Арбузов, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 658. [2] Ю. А. Арбузов, Т. А. Мастрюкова, Изв. АН СССР, ОХН, **1952**, 665. [3] R. L. Frank, R. D. Emmick, R. S. Johnson, J. Am. Chem. Soc., **69**, 2313 (1947). [4] А. А. Петров, А. Ф. Сапожникова, ЖОХ, **18**, 424 (1948). [5] А. А. Петров, ЖОХ, **18**, 1125 (1948). [6] J. S. Meek, J. W. Ragsdale, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2502 (1948). [7] K. Alder, W. Vogt, Lieb. Ann., 564, 120 (1949). [8] Б. А. Арбузов, Е. Г. Катаев, ЖОХ, **20**, 68 (1950). [9] И. Н. Назаров, А. И. Кузнецова, Н. В. Кузнецов, ЖОХ, **25**, 88 (1955). [10] K. Alder, W. Vogt, Lieb. Ann., **564**, 109 (1949). [11] Ю. А. Арбузов, Б. Л. Дяткин, ДАН, **111**, 1249 (1956). [12] H. R. Snyder, H. V. Anderson, D. P. Hallada, J. Am. Chem. Soc., **73**, 3258 (1951). [13] А. А. Петров, ЖОХ, **11**, 661 (1941). [14] А. А. Петров, ЖОХ, **17**, 538 (1947). [15] А. А. Петров, М. Г. Владимирова, ЖОХ, **17**, 1543 (1947). [16] А. А. Петров, Н. П. Сопов, ЖОХ, **17**, 1295 (1947). [17] А. А. Петров, А. В. Туманова, ЖОХ, **26**, 2744 (1956). [18] J. S. Meek, W. P. Trapp, J. Am. Chem. Soc., **74**, 2686 (1952). [19] М. С. Клетцель, Органические реакции, Сборн. 4, ИЛ, 1951, стр. 11. [20] А. Ремик, Электронные представления в органической химии, ИЛ, 1950, стр. 153. [21] K. Alder, M. Schumacher, O. Wolff, Lieb. Ann., **564**, 79 (1949). [22] G. A. Ropp, E. C. Coyner, J. Am. Chem. Soc., **72**, 3960 (1950). [23] H. R. Snyder, G. I. Poos, J. Am. Chem. Soc., **72**, 4104 (1950). [24] O. Nastvogel, Ber., **23**, 2009 (1890). [25] C. Paal, G. Otten, Ber., **23**, 2587 (1890). [26] C. A. Bischoff, A. Hausdörfer, Ber., **25**, 2270 (1892).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ХИМИЯ

Е. В. БАРЕЛКО, Л. И. КАРТАШЕВА и М. А. ПРОСКУРНИН

О ПРИРОДЕ НЕРАСТВОРИМОГО ПРОДУКТА, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПРИ РАДИОЛИТИЧЕСКОМ ОКИСЛЕНИИ БЕНЗОЛА В ВОДЕ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 19 IV 1957)

Несмотря на то, что реакции взаимодействия органических веществ с продуктами радиолиза воды представляют большой интерес, эти реакции изучены еще мало. При этом одной из главных трудностей является выделение и идентификация образующихся продуктов, поскольку выходы радиационно-химических реакций обычно малы.

К наиболее важным реакциям этого рода относится реакция окисления бензола при радиолизе его водных растворов, впервые обстоятельно исследованная Штейном и Вайсом ([1]), которые пришли к выводу о том, что основными продуктами, возникающими при радиолизе, являются фенол и дифенил. Эти авторы полагали, что оба продукта образуются одновременно, причем в атмосфере инертного газа превалирует дифенил, а в кислородной атмосфере наблюдается возрастание концентрации фенола при некотором уменьшении содержания дифенила в системе.

Однако в более поздних работах, посвященных окислению бензола продуктами радиолиза воды ([2]), а также реактивом Фентона ([3]), было найдено, что при ведении процесса в атмосфере кислорода дифенил вообще не обнаруживается. Было показано также, что в отсутствие кислорода при введении в систему ионов переменной валентности выход дифенила можно резко понизить. Ионы переменной валентности одновременно вызывают увеличение выхода фенола, причем это имеет место как в отсутствие ([4]), так и в присутствие кислорода ([5]). Вопрос об образовании дифенила оставался не вполне ясным. В случае образования заметных количеств дифенила он должен был бы в условиях опыта выпадать в осадок *.

Несмотря на значительное число работ, посвященных вопросу окисления бензола продуктами радиолиза воды, ни в одной из них не исследовалась химическая природа образующегося нерастворимого в воде вещества, и, по существу, исследователи полагали, что оно является дифенилом, a priori.

Настоящее сообщение посвящено описанию наших опытов, в которых исследовались условия образования и природа осадка, образующегося при окислении бензола в отсутствие кислорода.

Этот вопрос представляет не только теоретический, но и практический интерес, поскольку из проведенных нами опытов выяснилось, что образование осадка не только понижает полезный выход фенола, но и затрудняет выделение его, так как этот осадок образует в растворах труднорастворимую, в высшей степени стойкую суспензию.

Источником γ-излучения служил Co^{60} с активностью приблизительно 1400 г-экв. Мощность дозы, измеряемая по ферросульфатному методу, составляла 180 г/сек.

* Вайс ([6]), например, в своей последней работе считает отсутствие осадка при окислении в кислородной атмосфере доказательством отсутствия дифенила.

Объем облучаемой водной фазы с растворенным в ней бензолом составлял 18 см³, объем бензольного слоя над водной фазой 1 см³. Перед облучением раствор тщательно обезгаживался в вакууме. Возникающая в процессе облучения молочно-белая суспензия отделялась от основной массы раствора путем длительного центрифугирования. Для удаления захваченного фенола осадок тщательно промывался 1 *N* содовым раствором, а затем водой до нейтральной реакции. Сушка осадка проводилась под вакуумом до постоянного веса. Молекулярный вес этого продукта определялся криоскопически — по понижению температуры замерзания триметилкарбинола (криоскопическая константа которого равна 12,8, т. пл.—25,4°). Для установления элементарного состава осадка был применен микроаналитический метод сжигания ([7]). Были исследованы спектры спиртовых растворов осадка в ультрафиолете с помощью спектрофотометра СФ-4, а также проведен колориметрический анализ этих растворов, основанный на сочетании с паранитроанилином.

Рис. 1. Образование нерастворимого вещества при облучении водного раствора бензола в зависимости от дозы

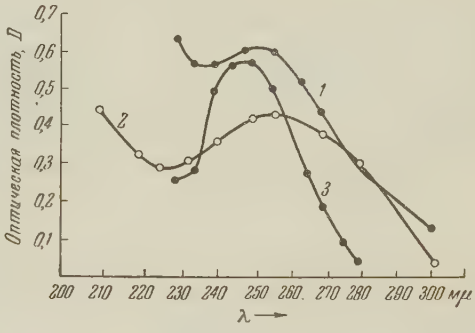


Рис. 2. Спектры поглощения в ультрафиолете: *1* — раствор осадка в спирте, *2* — *p*-оксидефенил-фенол, *3* — дифенил

Раствор, отделенный от осадка, содовая вытяжка и промывные воды анализировались на содержание фенола по спектру поглощения в ультрафиолете.

В водных растворах максимум поглощения фенола наблюдается при $\lambda = 270$ мμ; при этой длине волны фенол поглощает приблизительно в 330 раз сильнее, чем бензол, так что удается определить фенол в присутствии растворенного в воде бензола, максимумы поглощения которого лежат в области 245—260 мμ ([2]). В щелочных растворах максимумы поглощения фенола смещаются до 286 мμ, а чувствительность, как показывают наши измерения, увеличивается приблизительно в 1,5 раза.

Как видно из кривой на рис. 1, количество вещества, выпадающего в осадок, растет линейно с дозой облучения.

В спектре осадка, растворенного в этиловом спирте, был обнаружен только один максимум, в области длин волн $\lambda = 250$—255 мμ (рис. 2, кривая *1*), причем вид спектра оказался заметно отличающимся от вида спектра дифенила (кривая *3*), снятого на том же приборе.

Оказалось, также, что молярные эстинкции полученного вещества и дифенила в максимумах поглощения резко отличаются друг от друга (ε дифенила = 17800, ε осадка = 2200).

Далее было установлено, что в отличие от дифенила растворы осадка при сочетании с паранитроанилином дают окраску, характерную для фенольных соединений ($\lambda_{макс} = 520$ мμ). Температура плавления осадка оказалась равной 160 $\pm$ 5°, что совпадает, в пределах ошибки опыта, с температурой плавления *n*-оксидифенила (160—165°), либо 2,4-диоксидифенила (162—163°), но много выше температуры плавления дифенила. Элементарный анализ осадка показал: С 74,4%, О 16%, Н 7—8% (определение водорода было недостаточно точным); это ближе всего к брутто-формуле $C_6H_{7(8)}O$.

Наконец, определение молекулярного веса дало значение 183 ± 3, превышающее молекулярный вес дифенила (154) на величину, значительно бо́льшую ошибки определения. Это значение молекулярного веса весьма близко к молекулярному весу диоксидифенила (186), с которым до некоторой степени согласуются и результаты элементарного анализа. Эта сумма фактов заставила нас предположить, что получаемое вещество является не дифенилом, а его оксипроизводным. На рис. 2 можно видеть, что спектр нашего вещества довольно близок к спектру *n*-оксидифенила (кривая *2*). Однако нельзя утверждать, что оксидифенил является единственным компонентом осадка. В самом деле, в инфракрасном спектре осадка* наряду с полосами поглощения 3310 $см^{-1}$ (OH) и 3020 $см^{-1}$ (CH-ароматическая), подтверждающих наличие в осадке фенольных групп, имеется также полоса, характерная для алифатической CH-связи (2900 $см^{-1}$).

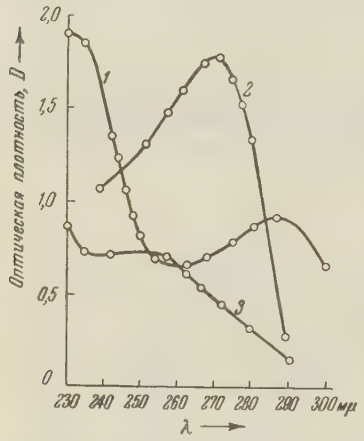


Рис. 3. Спектры фенола, образующегося в растворе (доза облучения $4{,}4 \cdot 10^{20}$ эв/$см^3$), *1* — содовая вытяжка осадка, *2*— водный раствор, отделенный от осадка, *3* — спиртовой раствор осадка

Учитывая данные по элементарному анализу, следует думать поэтому что в состав осадка могли бы входить сложные оксисоединения, содержащие CH- или CH_2-связи неароматического характера.

С этим, вероятно, связаны также и весьма низкая величина молярной эстинкции осадка по сравнению с наблюдаемыми эстинкциями для дифенила, *n*-оксидифенила и т. п.

Как видно из рис. 3, в спектре поглощения водной фазы имеется только один максимум при $\lambda = 270$ мμ, характерный для фенола. Содовая вытяжка осадка также содержит фенольный продукт. Таким образом, при облучении водных растворов бензола в условиях вакуума образуются в основном два типа фенольных соединений: обычный фенол, хорошо растворимый в воде, и высокомолекулярное оксисоединение, выпадающее в осадок.

В табл. 1 показано распределение выходов этих продуктов (в расчете на молекулу бензола) в зависимости от дозы излучения. Из таблицы видно, что общий расход бензола в данном случае равен в среднем 2,0—2,5 мол. на 100 эв. В условиях вакуума расход бензола на фенол не превышает, таким образом, 25%.

Таблица 1

Доза в эв/$см^3 \cdot 10^{-20}$	Выход в мол. бензола на 100 эв		Суммарный выход в мол. на 100 эв
	фенол	оксипроизводные дифенила	
0,69	0,5	2,3	2,8
2,1	0,5	2,1	2,6
4,4	0,5	1,8	2,3
8,4	0,5	1,5	2,0
11,4	0,45	1,6	2,1
14,5	0,3	1,9	2,2

В атмосфере кислорода продукты конденсации не обнаруживаются, и выход фенола, как уже известно, достигает 2,3—2,5 мол. на 100 эв.

Проведенное исследование свойств образующегося осадка показывает, что последний состоит не из дифенила, как это предполагалось ранее, а из его оксипроизводного или, скорее всего, из диоксипроизводного.

Этот результат принципиально важен, поскольку он заставляет пересмотреть в целом или, по крайней мере, существенно дополнить схему радиолитического окисления бензола в водном растворе, предложенную Штейном и Вайсом [1]. В этой схеме одну из главных ролей играют фенильные

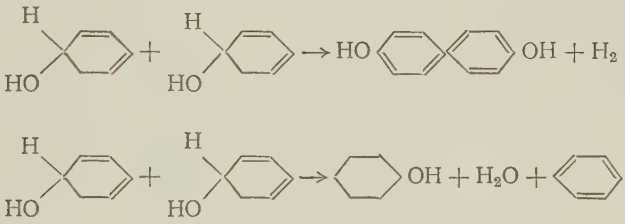
* Любезно снят по нашей просьбе Н. А. Словохотовой.

радикалы, образующиеся при реакции свободного гидроксила с бензолом. В зависимости от того, рекомбинируют фенильные радикалы сталкиваясь со свободным гидроксилом или друг с другом, образуются, по Вайсу, фенол или дифенил. Исходя из этой схемы образование оксидифенилов или их производных не может быть понято. Мы видим возможный путь объяснения образования таких соединений в том, что свободный радикал оксигексадиенил (C_6H_6OH), образующийся при столкновении молекулы бензола со свободным гидроксилом, является достаточно долго живущим соединением, чтобы стала возможной рекомбинация двух таких радикалов между собой или одного такого радикала с радикалом C_6H_7 или молекулой бензола.

Если предположить участие в реакции гексадиенилрадикала, то в этом случае возможна следующая схема образования вещества, выпадающего в воде в осадок:

$$C_6H_7\cdot + C_6H_6OH\cdot \rightarrow C_6H_8 - C_6H_5OH.$$

Этот вариант, как нам кажется, более согласуется с обнаруженными нами фактами наличия алифатических связей в молекуле осадка. Необнаружение дифенила заставляет также предположить, что образование фенола может идти не через стадию образования свободного фенила. Можно представить себе, например, что при реакции двух оксигексадиенильных радикалов наряду со сцеплением колец может также идти параллельный процесс — образование фенола.



Результаты проведенного исследования наводят на мысль о том, что полимерные соединения, образующиеся при облучении чистого бензола, также могут содержать гидрированные звенья; приняв это, легко объяснить малый радиационнохимический выход в этом случае водорода.

Поступило
18 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] G. Stein, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1949**, 3245. [2] I. Sworsky, J. Chem. Phys., **20**, 1817 (1952). [3] J. Baxendale, J. Magee, Disc. Farad. Soc., **14**, 160 (1953). [4] J. Baxendale, D. Smithies, J. Chem. Phys., **23**, 604 (1955). [5] М. А. Проскурнин, Е. В. Барелко, Сборн. работ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 99. [6] M. Daniels, G. Scholes, J. Weiss, J. Chem. Soc., **1956**, 833. [7] М. А. Коршун, Н. Э. Гельман, Новые методы элементарного анализа. [8] R. Friedel, M. Orchin, Ultraviolet Spectra of Aromatic Compounds, N. Y., 1951.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ХИМИЯ

Б. И. БРУК и Г. И. НИКОЛАЕВ

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ТРИТИЯ ДЛЯ РАДИОГРАФИЧЕСКОГО ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В ТИТАНЕ И ЦИРКОНИИ

(Представлено академиком Г. В. Курдюмовым 24 IV 1957)

В современном применении титана и циркония как конструкционных материалов большое внимание уделяется проблеме распределения в них водорода, резко снижающего пластичность этих металлов и повышающего чувствительность к надрезу ([1,2]). Однако существующие методы металлографического анализа не дают полного представления об истинном характере распределения водорода в сплавах. В свете этого представляется своевременной попытка применения для этой цели радиоактивного изотопа водорода (трития).

Сведения о возможности применения трития в металловедении в литературе отсутствуют. Основным фактором, затрудняющим возможность получения тритиевых радиограмм, является малая энергия распада этого изотопа (0,018 Мэв), вследствие чего при радиографировании сплавов с тритием на фотоэмульсию может воздействовать излучение, испускаемое слоем металла толщиной всего около 10^{-4} см ([3,4]).

Для создания необходимого с точки зрения химического воздействия на фотоэмульсию потока β-частиц при радиографировании (10^6—10^7 β-частиц на 1 см^2 поверхности эмульсии) приходится либо применять тритий весьма высокой удельной активности (используя тритиевую воду активностью прядка 1 Cu/мл), либо насыщать тритием исследуемый сплав до возможно большей концентрации.

Задача получения тритиевых авторадиограмм титана и циркония облегчается благодаря высокой (по сравнению, например, со сталью) растворимостью водорода в этих металлах.

С помощью имевшейся в нашем распоряжении тритиевой воды с удельной активностью 15 Cu/мл удалось получить вполне отчетливые авторадиограммы образцов титана и циркония, насыщая их смесью трития с водородом до концентрации 700—1000 мл газа на 100 г металла.

Для получения газообразного трития (точнее, смеси изотопов H_2 и T_2) из тритиевой воды был принят способ разложения паров воды на поверхности цинковой стружки в вакууме. Этим достигалась возможность почти

Рис. 1. Технически чистый литой титан после ковки и насыщения тритием при 920°. Охлаждение на воздухе. Содержание водорода 1000 мл на 100 г металла: *а* — микроавторадиограмма, 300×. Экспозиция 30 дней; *б* — оптический микрофотоснимок, 300 ×

Рис. 2. Технически чистый литой титан после ковки и насыщения тритием при 980°. Охлаждение на воздухе. Содержание водорода 2100 мл на 100 г металла: *а* — микроавторадиограмма 100 ×. Экспозиция 30 дней; *б* — оптический микрофотоснимок 100 ×; *в* — то же, 300 ×; *г* — то же, 300 ×

Рис. 3. Технически чистый литой цирконий после ковки и насыщения тритием при 1000°. Охлаждение на воздухе. Содержание водорода 1700 мл на 100 г металла: *а* — микроавторадиограмма 300 ×. Экспозиция 30 дней; *б* — оптический микрофотоснимок 200 ×

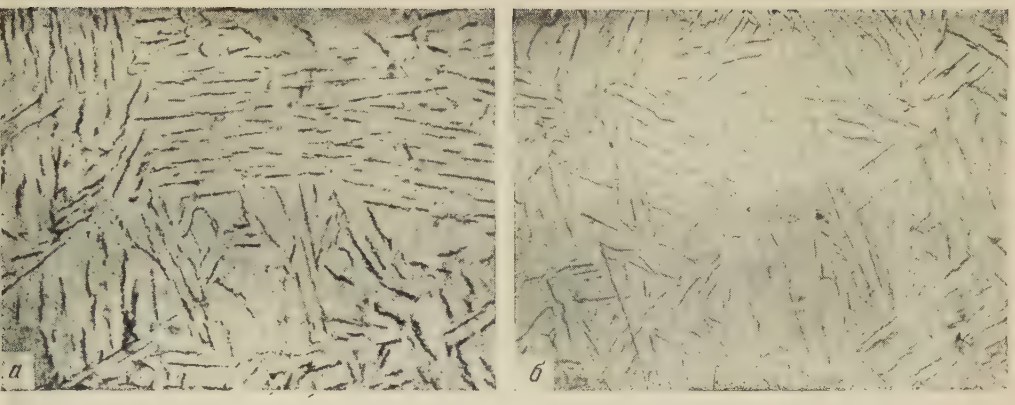


Рис. 1

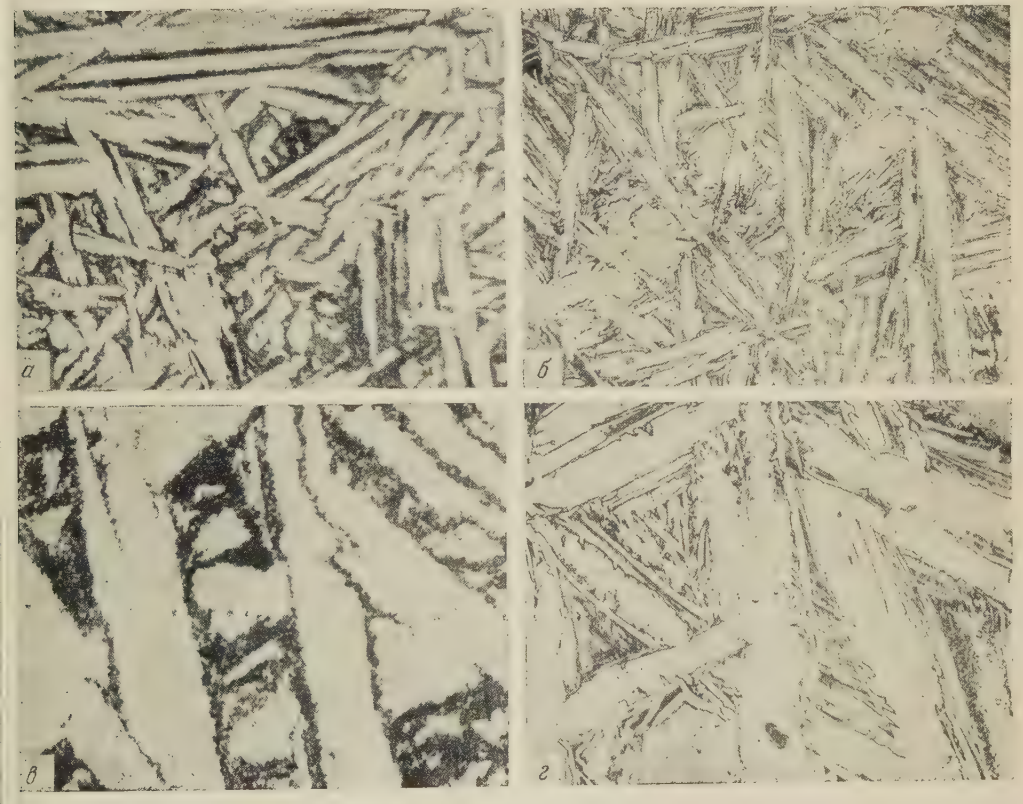


Рис. 2

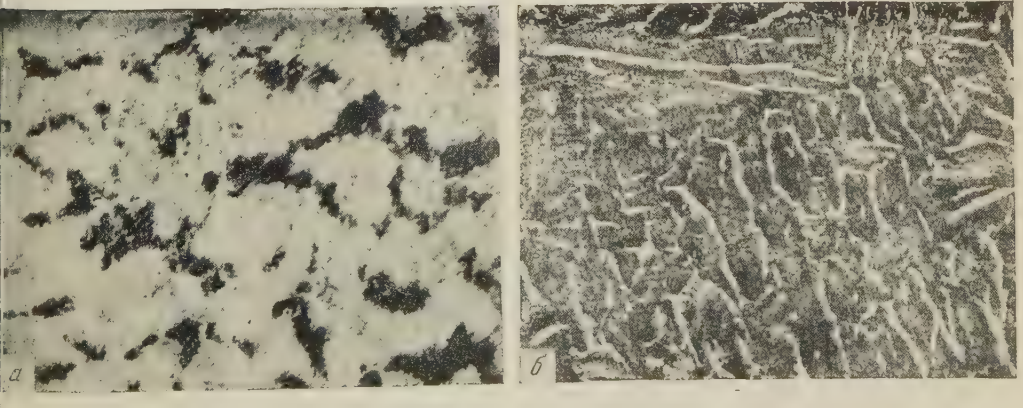


Рис. 3

стопроцентного использования трития при последующем введении его в исследуемые металлы.

Полученный указанным выше путем тритий, активность которого составляла 12 μCu/1 мл газа, вводился в предварительно дегазированный в вакууме металл при температуре выше точки $\alpha \rightarrow \beta$-превращения.

Шлифы для авторадиографирования готовились обычным способом (с предохранением от наклепа и чрезмерного нагрева при шлифовании). Наличие на поверхности титановых и циркониевых шлифов естественной окисной пленки, предотвращавшей химическое взаимодействие металла с эмульсией, исключало необходимость искусственного покрытия шлифов специальной лаковой пленкой. Этим обеспечивался более совершенный контакт между эмульсией и радиографируемым металлом и исключалась возможность сильного поглощения β-частиц в материале пленки, что для трития как β-эмиттера является особенно важным.

Радиографирование насыщенных тритием образцов титана и циркония производилось на ядерной пленке НИКФИ типа МР в течение 20—30 суток.

Приводимые на рис. 1—3 тритиевые авторадиограммы являются «негативными»: более темные участки в них соответствуют большей концентрации водорода, более светлые — меньшей.

Высокая четкость авторадиограмм, сопоставимая с четкостью оптических фотоснимков, обусловлена малой энергией распада трития и, как следствие этого, незначительным рассеянием излучения в металле и фотоэмульсии.

Из сопоставления представленных на рис. 1 авторадиограммы и оптического микрофотоснимка титанового образца следует, что обнаруживаемый в технически чистом титане структурный рисунок связан с наличием гидридов титана. Действительно, если рассмотрение микрофотоснимка не позволяет утверждать с полной достоверностью, что видимая под микроскопом темная составляющая представляет собой гидридную фазу ([3]), то тот факт, что тритиевая авторадиограмма почти полностью воспроизводит картину микроструктуры, не оставляет в этом никаких сомнений.

Характер расположения структурных составляющих на авторадиограммах титана с относительно высоким содержанием водорода, приведенных на рис. 2, указывает на то, что процесс фазовой перекристаллизации сплава совершается по типу видманштедтовой структуры. Известно, что образование этой структуры подчиняется принципу наибольшего ориентационного и размерного соответствия, при котором смещение атомов кристаллической решетки новой фазы относительно их прежнего расположения в решетке старой фазы было бы минимальным.

В свете этого следует предположить, что видимые на авторадиограммах (рис. 2) светлые иглы α-фазы и темные скопления эвтектоида, состоящего из α-фазы и гидрида титана, располагаются вдоль кристаллических плоскостей прежней атомной решетки β-твердого раствора, сохраняя с ними кристаллогеометрическую связь.

Такое расположение структурных составляющих, из которых одна (гидрид титана) является очень хрупкой, должно, естественно, приводить к резкому снижению пластических свойств сплава и повышению чувствительности его к надрезу.

Обращает на себя внимание тот факт, что видимые на авторадиограммах иглы α-фазы создают весьма слабое потемнение фотоэмульсии при радиографировании по сравнению с вызывающими сильное почернение участками расположения эвтектоида, содержание водорода в котором близко к 40% ат. Этим наглядно подтверждается то положение, что растворимость водорода в α-фазе при комнатной температуре весьма мала ([1]).

Как известно, подтверждение этого факта другими методами исследований является весьма затруднительным ([6]).

На рис. 3 приведены авторадиограмма и оптическая микрофотография образца циркония, насыщенного тритием при температуре 1000°. Сопо-

ставление авторадиограммы с оптическим снимком позволяет установить, что располагающаяся по границам зерна структурная составляющая представляет собой гидрид циркония (или, точнее, эвтектоид, состоящий из гидрида и α-фазы). Вместе с тем распределение гидридных включений в цирконии, обнаруживаемое на авторадиограмме (рис. 3), не повторяет микроструктурного рисунка, как это имело место в титане, что указывает, очевидно, на отсутствие полной структурной аналогии систем Ti — H и Zr—H.

Освоение метода получения тритиевых радиограмм с образцов титана и циркония позволило установить ряд важных закономерностей распределения водорода в сплавах на основе этих металлов и в тех случаях, когда при металлографическом исследовании характер распределения водорода в сплаве вообще не виден.

С помощью трития изучалось распределение водорода при сварке титана. Представляло интерес выяснить, происходит ли скопление гидридов титана в зоне сплавления, обусловленное неравенством растворимости водорода в твердом и расплавленном титане и наличием градиента температур при кристаллизации металла сварного шва.

Радиографическим путем было установлено, что переход водорода из основного металла в металл сварного шва осуществляется равномерно, без заметного сосредоточения гидридной фазы на границе сплавления.

Поступило
22 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Н. Еременко, Титан и его сплавы, 1955. [2] Г. Л. Миллер, Цирконий, 1955. [3] P. I. Fitzgerald, Science, **114**, № 2966, 494 (1951). [4] Б. В. Айвазов, М. Б. Нейман, Усп. физ. наук, **36**, в. 2, **145** (1948). [5] R. I. Jaffee, J. E. Campbell, Trans. Am. Inst. Min. and Metall. Eng., **185**, 646 (1949). [6] W. L. Finlay, J. Resketo, M. B. Vordahl, Ind. and Eng. Chem., **42** (2), 218 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ХИМИЯ

В. М. ГРЯЗНОВ и В. Д. ЯГОДОВСКИЙ

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА В 1,3-ЦИКЛОГЕКСАДИЕНЕ НА ПЛЕНКАХ ПАЛЛАДИЯ

(Представлено академиком А. А. Баландиным 3 V 1957)

Превращение 1—3-циклогексадиена в присутствии палладиевых и платиновых катализаторов обнаружили и исследовали Н. Д. Зелинский и Г. С. Павлов (1,2). Ими было установлено, что процесс происходит в две стадии: $2C_6H_8 = C_6H_6 + C_6H_{10}$; $3C_6H_{10} = C_6H_6 + 2C_6H_{12}$, причем скорость первой реакции гораздо больше, чем второй. Аналогичное превращение претерпевает 1,4-циклогексадиен.

Дж. Бэлл и С. Томсон (3) изучали дейтерирование циклогексадиенов и циклогексена на платиновой черни, а также происходившее при этом перераспределение водорода. Авторы отмечают, что результаты их опытов не

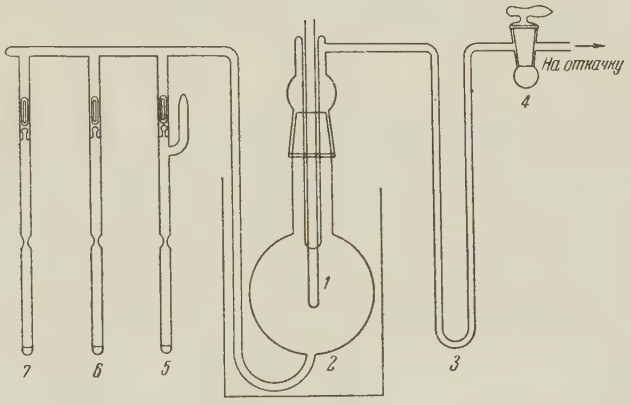


Рис. 1. Схема вакуумной установки для изучения каталитических превращений на пленках палладия

согласуются с указанным выше механизмом превращения 1,3-циклогексадиена.

В связи с этим представлялось интересным изучить перераспределение водорода в 1,3-циклогексадиене при таких условиях, когда этот процесс ничем не осложнен.

В данной работе катализаторами служили пленки палладия, полученные на стекле сублимацией металла в вакууме. Методика получения пленок отличалась от использованной Д. П. Добычиным и А. В. Фростом (4) только тем, что сублимация велась непосредственно с накаливаемой током палладиевой проволоки, без вольфрамового нагревателя. Это позволило избежать возможного загрязнения пленки вольфрамом и не вводить в реактор лишний металл.

Первая серия опытов была проведена в установке, изображенной на рис. 1. Проволока (*1*) из спектрально чистого палладия диаметром 0,33 мм

укреплялась на молибденовых вводах, и реактор (*2*) вместе с ампулами (*5—7*) присоединялся через шлиф к установке. Реактор в течение полутора часов откачивался при нагревании до 350° для удаления адсорбированных на стенках газов и влаги. Палладиевая проволока несколько раз нагревалась током до температуры около 700°, пока очередное нагревание не приводило к увеличению остаточного давления, которое составляло $6 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. В начале сублимации палладия давление возрастало до $1 \cdot 10^{-5}$ мм. Через несколько минут восстанавливалось давление $6 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст., при котором происходила конденсация пленки, продолжавшаяся в среднем 40 мин. Реактор охлаждался жидким азотом. На стенках реактора появлялся легкий серый налет, который становился все более темным, а затем слой приобретал металлический блеск. Толщина пленки, вычисленная в предположении, что плотность пленки равна плотности массивного палладия, для зеркального слоя близка к 1000 Å. Геометрическая поверхность пленки составляла 80 см². Реактор нагревался в водяном термостате до температуры опыта, и при закрытом кране (*4*) с помощью магнита бойком разбивался тонкостенный шарик в ампуле (*5*). Предварительно в ампулы (*5—7*) на другой вакуумной установке был перегнан 1,3-циклогексадиен*.

Таблица 1

№ смеси	Состав смеси (мол. %)			$\lg (I/I_0)$		
	C_6H_8	C_6H_6	C_6H_{10}	для 745 см⁻¹ (C_6H_8)	для 1484 см⁻¹ (C_6H_6)	для 715 см⁻¹ (C_6H_{10})
1	81,0	9,3	9,7	0,364	0,210	0,060
2	61,3	19,3	19,4	0,324	0,331	0,068
3	39,9	29,8	30,3	0,242	0,422	0,088
4	18,2	40,5	41,3	0,124	0,488	0,094

Ловушка (*3*) и ампула (*5*) поочередно охлаждались жидким азотом, чтобы пары циклогексадиена проходили через реактор с пленкой палладия. По окончании опыта ампула отпаивалась, и катализат переносился в кювету из хлористого калия для записи инфракрасного спектра поглощения.

С помощью двухлучевого инфракрасного спектрометра ИКС-2 были получены спектры поглощения 1,3-циклогексадиена, бензола и циклогексена. Частоты полос поглощения бензола и циклогексена согласуются с литературными данными ([6],[7]). Сведений об инфракрасном спектре поглощения 1,3-циклогексадиена в литературе не найдено. Полученный нами спектр поглощения жидкого 1,3-циклогексадиена при комнатной температуре и толщине слоя 0,02 мм представлен на рис. 2. Спектральная ширина щелей спектрометра указана в масштабе частот по оси абсцисс.

Для проведения количественного анализа продуктов превращения 1,3-циклогексадиена были записаны спектры поглощения тройных смесей 1,3-циклогексадиена, бензола и циклогексена, состав которых приведен в табл. 1.

В спектрах поглощения смесей были выбраны полосы 1,3-циклогексадиена (745 см $^{-1}$), бензола (1484 см$^{-1}$) и циклогексена (715 см$^{-1}$), которые в наименьшей степени перекрываются с другими полосами. Для этих полос были вычислены величины оптической плотности $\lg (I_0/I)$, где I и I_0—интенсивности излучения, прошедшего через кювету со смесью и через пустую кювету, соответственно. Как видно из табл. 1, для каждого из трех углеводородов величины $\lg (I_0/I)$ линейно возрастают с ростом его концентрации от 9 до 60%. Это облегчало анализ катализатов.

На свежеприготовленной пленке палладия с видимой поверхностью 80 см² и толщиной около 800 Å были последовательно проведены три опыта с одинаковыми количествами 1,3-циклогексадиена (0,4 мл) при 50,4; 73,3

* Препарат 1,3-циклогексадиена, синтезированного по методу Гофмана и Дамма ([5]) был любезно предоставлен проф. Р. Я. Левиной, которой авторы приносят глубокую благодарность. Константы 1,3-циклогексадиена: т. кип. 78,5°/740 мм; $n_D^{20} = 1{,}4740$.

и снова при 50,4°. Длительность каждого опыта составляла 4 часа. Состав катализатов представлен в табл. 2. При повышении температуры с 50,4 до 73,5° степень превращения циклогексадиена возросла с 39 до 91%. Третий опыт, проведенный в тех же условиях, что и первый, обнаружил снижение каталитической активности пленки палладия. Однако, молярное соотношение бензола к циклогексену в катализатах осталось равным 1, что полностью согласуется с установленным Н. Д. Зелинским и Г. С. Павловым ([2]) механизмом первой, быстро протекающей стадии превращения 1,3-циклогексадиена.

Следующие серии опытов были проведены в цельнопаяной установке, чтобы устранить возможное влияние смазки шлифа на каталитическую актив-

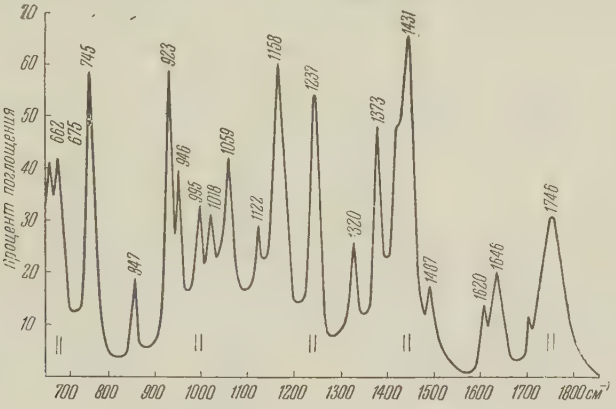


Рис. 2. Инфракрасный спектр поглощения жидкого 1,3-циклогексадиена (толщина слоя 0,02 мм)

ность пленки палладия. Реактор цельнопаянной установки имел втрое бо́льшую внутреннюю поверхность (250 см²), чем изображенный на рис. 1. Остаточное давление в системе перед сублимацией пленки составляло $2 \cdot 10^{-7}$ мм. В течение первых 3 мин. сублимации давление увеличилось до $8 \cdot 10^{-6}$ мм, но основное количество палладия испарилось при $1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Стенки реактора охлаждались не жидким азотом, а только до 0°, чтобы уменьшить сорбцию пленкой остаточных газов. Сублимация велась до образования на стенках реактора непрозрачного зеркального слоя палладия. По окончании сублимации давление было равно $4 \cdot 10^{-7}$ мм. При этом давлении реактор с ампулами был отпаян от установки и помещен в водяной термостат. Для того чтобы стабилизировать пленку, она выдерживалась в течение 1 часа при 80°, а затем опыты проводились при температуре от 30 до 70°. Ампула с циклогексадиеном термостатировалась при более высокой температуре, и после разбивания шарика ампулы пары углеводорода поступали в реактор. Катализат вымораживался жидким азотом в ампуле и анализировался, как описано выше.

Было установлено, что если время контакта равно 2,5 часа, то при 30° превращение циклогексадиена незначительно, при 50° близко к 40 мол. %, а при 70° происходит нацело. Уже при 50° образующийся циклогексен частично превращается в циклогексан и бензол. Повторение опыта при 50° показало, что палладиевая пленка, полученная в цельнопаянной установке при вакууме 10^{-6} мм рт. ст., так же постепенно теряет каталитическую активность, как и полученная в установке со шлифом.

В других опытах пленка палладия нагревалась до 80° при откачке, варьировались скорость сублимации и температура стенок реактора, но во всех случаях активность пленки постепенно снижалась. Это согласуется с данными Д. П. Добычина и А. В. Фроста ([4, 8]), полученными при изучении гидрирования этилена, бутилена и ацетилена на пленках палладия, а также

с другими имеющимися в литературе (см., например, обзор Дж. Аллена ([9])) сведениями о постепенной рекристаллизации сублимированных пленок металлов, которая сопровождается уменьшением их поверхности и ростом электропроводности.

Как указывалось выше, использование пленок палладия с геометрической поверхностью 250 см^2 позволяет проследить и перераспределение водорода в циклогексене, образующемся из 1,3-циклогексадиена. Следовательно, характер течения этого процесса на пленке палладия и на катализаторах типа палладиевой черни качественно одинаков. Н. Д. Зелинский ([10]) исследовал, необходимо ли для превращения циклогексадиена насыщение палладия кислородом или водородом. Палладированный асбест нагревался в токе водорода при 150° для удаления кислорода и после вытеснения водорода из реактора углекислым газом был нагрет до 300°. Удаление водорода таким способом не дезактивировало катализатор.

Таблица 2

Температура опыта, °С	Состав катализата (мол. %)		
	C_6H_8	C_6H_6	C_6H_{10}
50,4	61	20	19
73,5	9	45	46
50,4	81	10	9

В наших опытах, проведенных в установке, которая представлена на рис. 1, палладий сублимировался с проволоки весом 0,07—0,08 г. Вес получаемой пленки был на порядок меньше. Освобождение палладиевой проволоки от содержащихся в ней газов велось при температуре около 700° и давлении в системе $6 \cdot 10^{-6}$ мм. Если даже предположить, что весь остаточный газ был водородом, то в палладиевой проволоке могло быть растворено не более $3 \cdot 10^{-10}$ мол. водорода. Этот результат легко получить по формуле Дж. Лечера ([11]) для растворимости водорода в палладии при температурах выше 600°:

$$\lg s = 0{,}241 + 0{,}5 \lg P_{\text{мм}} + \frac{251{,}4}{T},$$

где s — объем поглощенного водорода (при нормальных условиях) на 100 г палладия, $P_{\text{мм}}$ — давление водорода. По этой же формуле находим, что во время сублимации, когда пленка нагревалась приблизительно до 1000°, из нее могло выделиться $4 \cdot 10^{-11}$ мол. водорода. Приняв, что все это количество водорода поглощается образующейся пленкой палладия, получим предельное содержание водорода в пленке. Над пленкой в каждом опыте пропускалось около $4 \cdot 10^{-3}$ мол. циклогексадиена, что на 8 порядков превышает возможное содержание водорода в пленке до впуска циклогексадиена, однако пленки палладия обладали каталитической активностью.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
27 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Д. Зелинский, Г. С. Павлов, Ber., 57, 1066 (1924). [2] Н. Д. Зелинский, Г. С. Павлов, Ber., 66, 1420 (1933). [3] J. Bell, S. J. Thomson, J. Chem. Soc., 1952, 572. [4] Д. П. Добычин, А. В. Фрост, ЖФХ, 5, в. 8, 1031 (1934). [5] B. F. Hoffman, P. Damm, Mitteil. Schlesisch. Kohlenforschungs Inst., 2, 97 (1925). [6] C. B. Bailey J. B. Hale, C. K. Ingold, T. B. Thomson, J. Chem. Soc., 1936, 931. [7] O. D. Shrewe, H. R. Heether, H. B. Knight, D. Swern, Anal. Chem., 23, № 2, 282 (1951). [9] Д. П. Добычин, А. В. Фрост, ЖФХ, 7, в. 5, 742 (1936). J. A. Allen, Rev. Pure and Appl. Chem., 4, № 2, 133 (1955). [10] Н. Д. Зелинский, Ber., 58, 185 (1925). [11] J. R. Lacher, Proc. Roy. Soc., A161, 525 (1937).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ХИМИЯ

Академик Б. А. КАЗАНСКИЙ и Х. Д. ГЕОРГИЕВ

ДЕЗАЛКИЛИРОВАНИЕ АЛКИЛАРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ В ПРИСУТСТВИИ АЛЮМОСИЛИКАТНОГО КАТАЛИЗАТОРА

Дезалкилированию алкилароматических углеводородов в присутствии алюмосиликатных катализаторов каталитического крекинга посвящен ряд работ. Так, Томас, Хекстра и Пинкстон еще в 1944 г. ([1]) изучали дезалкилирование этилбензола, кумола, *н*-бутилбензола и смеси амилбензолов в присутствии синтетических алюмосиликатов при 400—500°; они нашли, что природа алкильной цепи влияет на глубину реакции; труднее всего из перечисленных углеводородов дезалкилируется этилбензол, легче всего кумол— с образованием соответствующих олефинов и бензола. Гринсфельдер, Водж и Гуд ([2]) подвергли специальному исследованию влияние длины и строения боковой алкильной цепи на скорость дезалкилирования при 500° в присутствии алюмосиликатного катализатора, промотированного окисью циркония.

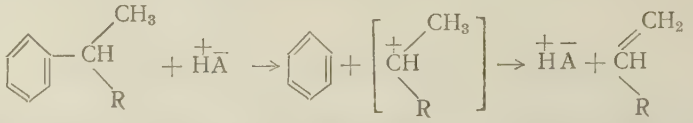
В работе Молдавского и Безделя ([3]) изучалось влияние различного положения CH_3-группы и хлора на глубину отщепления пропилена от *о*-, *м*- и *п*-цимолов и *п*-хлоркумола при 410°. Позднее влияние природы и различной ориентации заместителей изучалось на примерах *п*-хлоркумола, 1,3-диметил-5-изопропилбензола, *п*-цимола и 1,3-диметил-4-изопропилбензола Робертсом и Гудом ([4]). Теоретически подсчитанные ими скорости электрофильного замещения изопропильной группы на водород в присутствии различным образом ориентированных заместителей для перечисленных выше соединений оказались в хорошем согласии с найденными экспериментальными данными по глубине дезалкилирования. По мнению авторов, это обстоятельство может служить доводом в пользу карбониево-ионного механизма реакции дезалкилирования алкилароматических углеводородов в присутствии алюмосиликатных катализаторов.

Не останавливаясь более подробно на некоторых других работах по дезалкилированию алкилбензолов в присутствии катализаторов каталитического крекинга, отметим, что в них, как и в упомянутых выше, имеются только качественные данные о влиянии природы и строения отщепляемых алкилов, а также ориентации алкильных и иных одновременно имеющихся в том или ином ароматическом соединении заместителей на скорость и глубину его каталитического крекинга. К тому же эти данные были получены разными авторами в различных экспериментальных условиях для разных катализаторов, отличающихся как составом, так и способом приготовления.

Одним из наиболее простых и хорошо изученных случаев дезалкилирования алкилароматического углеводорода в присутствии алюмосиликатного катализатора является дезалкилирование кумола, которое в известном температурном интервале и при определенной продолжительности контакта с катализатором приводит практически к образованию только двух соединений — бензола и пропилена.

Кинетика этой реакции изучалась неоднократно, и в литературе приводятся достаточно надежные и четкие кинетические параметры этой реакции ([5-8]). Эта и подобные ей реакции часто интерпретируются как реакции электрофильного замещения алкила протоном алюмосиликатного катали-

затора, имеющего кислый характер. В качестве весьма кратковременной промежуточной стадии допускается образование иона карбония, отвечающего соответствующему алкилу; это происходит на поверхности катализатора, и карбоний-ион быстро возвращает ему протон, превращаясь в олефиновый углеводород. С этой точки зрения реакция дезалкилирования может быть изображена такой схемой:



Скорость дезалкилирования будет зависеть от относительной легкости образования карбоний-иона или от способности С—С-связи между бензольным ядром и алкилом поляризоваться на поверхности катализатора, а также от строения алкильного заместителя. Предполагается, что алкилы, обладающие третичным атомом углерода, в наибольшей степени способны к промежуточному образованию карбоний-иона с электронным секстетом у третичного атома, алкилы с первичными углеродными атомами — в наименьшей. Этил и особенно метил с большим трудом образуют ионы карбония.

Если подвергать каталитическому дезалкилированию такое ароматическое соединение, в котором кроме более или менее легко отщепляющейся алкильной группы имеется также более прочно связанный с бензольным ядром заместитель, обладающий ясно выраженными электронодонорными или электроноакцепторными свойствами и соответствующим образом ориентированный по отношению к первому заместителю, как это имело место, например, в упомянутых выше работах Молдавского и Робертса и Гуда, то глубина и скорость дезалкилирования меняется. Если справедлив ионный механизм дезалкилирования в присутствии алюмосиликатов, то это изменение может быть поставлено в связь с изменением электронной плотности бензольного ядра в целом и с ее перераспределением в зависимости от природы и ориентации второго заместителя.

Нам казалось своевременным провести более систематическое, чем это имело место до сих пор, исследование, в сравнимых условиях и с одним и тем же катализатором, скорости дезалкилирования ряда алкилароматических углеводородов и некоторых их производных. Это позволило бы получить величины (константы скорости и кажущиеся энергии активации реакции дезалкилирования), которые помогли бы охарактеризовать с количественной стороны влияние длины цепи и строения отщепляющегося алкила на скорость реакции, а также дать представление о роли второго заместителя, не подвергающегося отщеплению в условиях реакции.

С этой целью мы приготовили и подвергли каталитическому дезалкилированию следующие 11 соединений, свойства которых приведены в табл. 1.

Таблица 1

Соединение	Т. кип., °С	Давление, в мм Hg	n_D^{20}	d_4^{20}	MR_D найд.	MR_D выч.
Этилбензол	136,1	760	1,4960	0,8670	35,78	35,54
н-Пропилбензол	76,9	50	1,4920	0,8618	40,46	40,16
Изопропилбензол (кумол)	152,5	760	1,4915	0,8625	40,39	40,16
н-Бутилбензол	97,0	50	1,4900	0,8602	45,10	44,78
втор.-Бутилбензол	82,3	40	1,4901	0,8601	45,11	44,78
трет.-Бутилбензол	84,8	50	1,4926	0,8668	44,95	44,78
о-Цимол	93,0	50	1,5013	0,8799	44,85	44,78
м-Цимол	90,0	50	1,4930	0,8608	45,30	44,78
п-Цимол	91,3	50	1,4911	0,8570	45,35	44,78
о-Хлоркумол	68,0	9	1,5170	1,0339	45,19	44,94
п-Хлоркумол	75,5—76,5	9	1,5140	1,0225	45,50	44,94

Свойства применявшихся нами для дезалкилирования соединений хорошо совпадают с наиболее надежными литературными данными.

Скорость дезалкилирования изучалась в присутствии 10 см³ промышленного алюмосиликатного катализатора, сформированного в виде цилиндриков (4 × 4 мм). Активность его устанавливалась по выходу бензола из кумола или по скорости выделения пропилена в опыте, проводимом при 450° и объемной скорости пропускания кумола 1,60 час$^{-1}$. Характеристики активности по бензолу и по пропилену совпадали. После каждого опыта катализатор регенерировался воздухом, и активность его полностью восстанавливалось.

Таблица 2

Соединения	$E_{каж}$, кал/моль	Соединения	$E_{каж}$, кал/моль
Этилбензол	50000	*о*-Цимол	12000
н-Пропилбензол	34000	*м*-Цимол	14000
Изопропилбензол	17500	*п*-Цимол	13000
втор.-Бутилбензол	19000	*о*-Хлоркумол	21500
н-Бутилбензол	33000	*п*-Хлоркумол	24200
трет.-Бутилбензол	12700		

Опыты проводились в кварцевой трубке, помещенной в электропечь с терморегулятором. Температура измерялась термопарой в центре слоя катализатора с точностью до 1°. Подача жидкого вещества в реактор была автоматизирована и происходила с постоянной скоростью. Образующиеся газы собирались в газометр Патрикеева, и объем их автоматически учитывался и записывался. Жидкие продукты реакции разгонялись на достаточно эффективной лабораторной колонке; газообразные продукты сжижались и ректифицировались на приборах «ЦИАТИМ 51-У», 1954 или «ЦИАТИМ-52», 1954. Отдельные фракции анализировались обычными поглотительными методами и сжиганием. Скорость реакции учитывалась как по составу газообразных, так и по составу жидких продуктов. В ряде случаев получались сходящиеся цифры, так как побочные реакции имели место в незначительной степени. При более высоких температурах или при больших временах контакта наблюдались явления крекинга и образование метана в газах. Тогда предпочтение отдавалось результатам ректификации жидких продуктов реакции.

Опыты проводились при температурах от 370 до 490° и с объемными скоростями от 0,8 до 4,00 объемов жидкого вещества на 1 объем катализатора в час. В случае особенно быстро или особенно медленно реагирующих соединений приходилось делать отклонения как в сторону более низких, так и в сторону более высоких температур.

Результаты опытов обрабатывались по уравнению Фроста ([9],[10]) для мономолекулярных гетерогенных реакций в проточной системе, тормозящихся продуктами превращения:

$$v_0 \ln \frac{1}{1-y} = \alpha + \beta v_0 y,$$

где v_0 объем жидкого вещества, подаваемый в реакционное пространство в единицу времени, y — степень превращения исходного вещества, α и β — константы, зависящие от условий опыта, природы катализатора и реагирующего вещества.

Были вычислены кажущиеся константы скорости реакции, а из них графическим путем — кажущиеся энергии активации, величины которых приведены в табл. 2.

При рассмотрении приведенных в табл. 2 данных обращает на себя внимание очень большая величина кажущейся энергии активации дезалкилирования этилбензола. По-видимому, это следует отнести за счет того, что реакция протекала не только каталитическим путем, но частично и как термический процесс; в пользу этого говорит и состав получающихся газов.

и более высокие температуры опытов, к которым пришлось прибегнуть, благодаря малым конверсиям.

Следует отметить, что для моноалкилбензолов состава $C_3H_7 \cdot C_6H_5$ и $C_4H_9 \cdot C_6H_5$ на скорость реакции дезалкилирования сильное влияние оказывает строение алкильной группы: E для дезалкилирования изопропилбензола уменьшается почти в два раза по сравнению с E для дезалкилирования *н*-пропилбензола; E для дезалкилирования третичнобутилбензола более чем в 2,5 раза ниже, чем величина E для *н*-бутилбензола.

Явное влияние на величину энергии активации оказывают и заместители CH_3 и Cl, не участвующие в реакции дезалкилирования Если сравнить величины E для дезалкилирования изопропилбензола, изомерных цимолов и хлоркумолов, то становится очевидным активирующее влияние метила и пассивирующее — хлора. Нам представляется, что полученные нами сопоставимые данные могут рассматриваться как лишний довод в пользу ионного механизма каталитического дезалкилирования алкилбензолов и некоторых их производных.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
21 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] C. L. Thomas, I. Hoekstra, J. T. Pinkston, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1694 (1944). [2] B. S. Greensfelder, H. H. Voge, G. M. Good, Ind. and Eng. Chem., **41**, 2573 (1949). [3] Б. Л. Молдавский, Л. С. Бездель, ЖОХ, **16**, 6133 (1956). [4] R. H. Roberts, G. M. Good, J. Am. Chem. Soc., **73**, 1320 (1951). [5] К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, ДАН, **74**, 1109 (1950). [6] Р. Д. Оболенцев, Н. Н. Грачев, ЖОХ, **21**, 860 (1951). [7] А. В. Фрост, А. П. Баллод, Е. К. Манкаш, Д. И. Орочко, Тр. ВНИГИ, в. 4, 116 (1952). [8] H. F. Rase, R. S. Kirk, Eng. Progr., **50**, № 1, 35 (1954). [9] А. В. Фрост, Вестн. МГУ, № 3—4, 111 (1946). [10] Т. В. Антипина, А. В. Фрост, Усп. хим., **19**, 342 (1950).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ХИМИЯ

М. Я. КРАФТ и Е. Н. СЫТИНА

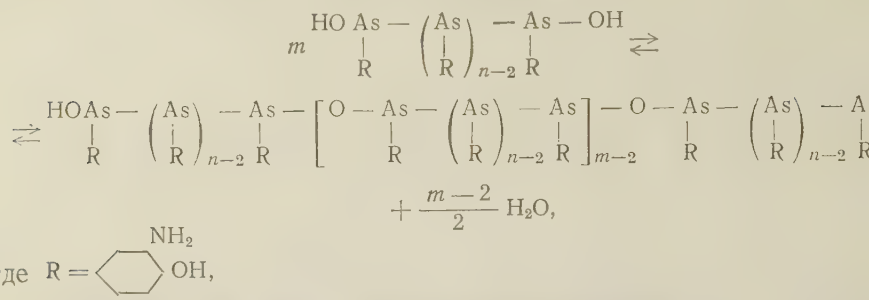
О ПРИРОДЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО ИЗМЕНЕНИЯ ВЯЗКОСТИ РАСТВОРОВ САЛЬВАРСАНА

(Представлено академиком А. Н. Несмеяновым 20 IV 1957)

Еще П. Эрлих и А. Бертхейм в своем сообщении о синтезе сальварсана [1] отметили, что его водные растворы имеют довольно большую вязкость, и не вдаваясь в объяснение причин этого, констатировали, что сальварсан имеет коллоидальные свойства. В дальнейшем изучению коллоидальных свойств сальварсана был посвящен ряд работ. Клеменсиевич [2] отметил, что вязкость растворов сальварсана зависит от ряда факторов: 1) от способа растворения препарата — растворение при комнатной температуре дает более вязкие растворы, чем при нагревании; 2) от продолжительности стояния раствора — с течением времени более концентрированные растворы делаются более вязкими, а вязкость разбавленных уменьшается; 3) от изменения температуры перед измерением — если измерять при одинаковой температуре вязкость предварительно охлажденного или нагретого раствора, то во втором случае получаются значительно меньшие величины. Не сомневаясь в структурной формуле П. Эрлиха и А. Бертхейма, Клеменсиевич полагал, что по-видимому, в растворах сальварсана имеет место сильная полимеризация, сопровождаемая гидратацией, не уточняя, что он подразумевает под этим. Автор считал, что изменения вязкости растворов сальварсана необратимы, однако позднее это было опровергнуто [3]. Вязкость растворов сальварсана в большой степени зависит от того, каким образом проводится получение солянокислой соли: по П. Эрлиху и А. Бертхейму — добавлением рассчитанного количества HCl к основанию сальварсана в CH_3OH с последующим осаждением эфиром, или по Коберу [4] — осаждением избытком соляной кислоты. Сальварсан, выделенный последним способом, всегда дает значительно более вязкие растворы [5].

Совсем недавно появилась работа И. Штауффа, Е. Коха и Е. Улейна [6], в которой авторы изучают действие света на растворы сальварсана. Авторы рассматривают сальварсан как вещество, дающее коллоидальные растворы в силу ассоциации молекул. Эти авторы заметили, что растворы сальварсана принципиально отличаются от растворов всех других ассоциационных коллоидов тем, что вязкость их устанавливается постоянной только после продолжительного стояния. Тем не менее, и эти авторы в своих исследованиях исходят из того, что сальварсан является солянокислой солью 3,3′-диамино-4,4′-диоксиарсенобензола и считают, что ассоциация происходит за счет образования водородных связей между атомами As и фенольными гидроксильными группами. В работах нашей лаборатории [7–12], посвященных строению сальварсана и полимерных арсеносоединений, был приведен ряд довольно убедительных доказательств в пользу полимерного строения сальварсана, тогда как формула 3,3′-диамино-4,4′-диоксиарсенобензола была предложена только на основании результатов элементарного анализа и рискованной аналогии с азосоединениями. Самопроизвольное изменение вязкости растворов сальварсана, с нашей точки зрения [12], зависит от того,

что в растворе, в зависимости от концентрации, кислотности, температуры и т. д. могут протекать следующие реакции:



$$+\frac{m-2}{2}H_2O, \qquad (1)$$

где $R = C_6H_3(NH_2)OH$,

т. е. при этом происходит увеличение длины цепи главных валентностей за счет дегидратации ([12]). Подобная дегидратация более чем вероятна — к ней склонны все соединения с 3-валентным As, например. $2As(OH)_3 \rightarrow As_2O_3$; $2R_2As - OH \rightarrow R_2As - O - AsR_2$ и т. д.

Совершенно естественно, что в одних условиях может протекать дегидратация, в результате чего вязкость раствора сальварсана будет увеличиваться, а в других,—наоборот, гидролитическое расщепление связей $=As-O-As=$, в результате чего вязкость раствора будет уменьшаться. Для того чтобы подтвердить высказанное предположение, следовало доказать, что в растворе сальварсана, который, с течением времени сделался более вязким, образовался полимер с большим молекулярным весом, т. е. образовалось другое соединение. Совершенно очевидно, что для этого требовалось выделить из раствора сальварсан в виде какого-либо другого соединения и определить вязкость выделенного вещества ([13]). Определение показало бы, имеем ли мы дело с коллоидом ассоциационного типа,—в этом случае вязкость выделенного соединения должна была бы сильно отличаться от вязкости раствора сальварсана. Если же вязкость раствора полученного соединения оказалась бы близкой к вязкости раствора сальварсана, то это служило бы неопровержимым доказательством того, что увеличение вязкости раствора сальварсана зависит от увеличения его молекулярного веса; тем самым было бы доказано высказанное нами предположение о механизме этого явления. Поскольку молекула сальварсана весьма лабильна, мы остановились на его выделении в виде сернокислой соли: она очень мало растворима в воде, может быть легко выделена из разбавленных растворов ([1]) и, что очень существенно, не требует для своего получения изменения температуры, что могло бы вызвать гидролитическое расщепление образовавшихся связей $=As-O-As=$.

Все работы, во избежание окисления сальварсана, проводились в атмосфере CO_2. Сернокислую соль мы выделяли следующим образом: прибавлением раствора соды до нейтральной реакции (лакмус) осаждалось основание сальварсана; осадок отфильтровывался на складчатом фильтре (фильтрование с вакуумом продолжается гораздо дольше), и к полученной пасте при размешивании добавлялась 25% серная кислота до кислой реакции на конго. Сернокислая соль отфильтровывалась (вакуум) и промывалась сперва 0,5% H_2SO_4, затем водой до слабокислой реакции на конго и, наконец, спиртом и эфиром. Полученная соль сушилась в вакууме над H_2SO_4. Для исследования применялся 1% раствор сальварсана в 1*N* и 2*N* HCl. Использование 1% раствора вызывалось тем, что более разбавленные растворы очень легко окисляются кислородом воздуха ([14]), а более концентрированные имеют очень большую вязкость, особенно образцы, полученные по Коберу. Применение 1*N* HCl позволяло получить хорошо воспроизводимые результаты. Применение 2*N* HCl для гидролитического расщепления связей $=As-O-As=$ вызвано тем, что в такой кислоте, особенно при 35°,

реакция протекает быстрее, чем в 1N HCl. Применявшийся для исследования сальварсан получался восстановлением 3-амино-4-оксифенилмышьяковой кислоты $Na_2S_2O_4$, так как этот способ дает более чистый препарат, чем полученный восстановлением соответствующей нитро-кислоты ([15]). Полученное таким образом основание сальварсана переводилось в хлоргидрат как по методу Эрлиха, так и по методу Кобера. Выделенные солянокислые соли («сальварсан» Эрлиха), равно как и получаемые из них сернокислые соли, высушивались, как и ранее, в мягких условиях — без нагревания, в вакууме над H_2SO_4 и KOH в течение 15 час. — во избежание упомянутой дегидратации. Естественно, что высушенные таким образом препараты содержали некоторое количество влаги и несколько различались по содержанию As (в пределах 29,80—31,60% As), но для дальнейшей работы это значения не имело: йодная константа сальварсана вычислялась по формуле $J_k = 14{,}95 \cdot J : p$, где J — йодное число сальварсана, выраженное в мл 0,1NJ, идущих на окисление 0,1000 г сальварсана, а p — процент As в исследуемом образце ([7],[11]). Приготовление растворов для определения вязкости всегда производилось с учетом содержания As в исследуемом образце — так, чтобы 100 мл раствора содержало 0,120 г As (0,4% раствор сальварсана, содержащего 30,00% As). Способ выделения солянокислой соли (по Эрлиху или по Коберу) не влияет на величину йодной константы сальварсана (и следовательно — число атомов As в элементарном звене), которая зависит только от условий восстановления. Сальварсан, полученный восстановлением 3-амино-4-оксифениларсиновой кислоты $Na_2S_2O_4$ всегда имеет $J_k = 7{\cdot}8$ ([11]) и, следовательно, элементарное звено его содержит $n = 4:(8-J_k) = 20$ остатков $AsC_6H_3(OH)(NH_2)$. Исследование полученных образцов сальварсана дало следующие результаты.

Сальварсан, выделенный по методу Эрлиха и Бертхейма, содержал 29,8% As. Продолжительность истечения 0,4% раствора (вискозиметр Оствальда, $t = 27°$) 0 мин. 43 сек. Продолжительность истечения 1N HCl 0 мин. 40,08 сек.; $\eta_{отн} = 1{,}075$, $\eta_{уд} = 0{,}075$; мол. вес = 7200 ([12]).

6 г исследованного сальварсана растворено в 600 мл 1N HCl. Продолжительность истечения раствора в тех же условиях 0 мин. 49,6 сек. Раствор оставлен стоять без доступа воздуха (атмосфера CO_2) при комнатной температуре 3 дня. После этого продолжительность истечения 1 мин. 50 сек. Сернокислая соль, выделенная как указано выше, содержала 31,2% As. Продолжительность истечения 1% раствора (те же условия) 1 мин. 35 сек. Продолжительность истечения 0,4% раствора 0 мин. 55,6 сек.; $\eta_{отн} = 1{,}39$, $\eta_{уд} = 0{,}39$; мол. вес = 37 000. Таким образом, вязкость 1% раствора сернокислой соли существенно не отличается от вязкости раствора солянокислой соли, стоявшего 3 дня, и значительно больше, чем вязкость раствора исходного сальварсана. Такая простая обработка сальварсана приводит к увеличению его мол. веса в 5 раз. Очевидно, что при этом образовалось 4 новых связи =As—O—As =. Представляло большой интерес выяснить, возможно ли подобным образом увеличить МВ сальварсана, выделенного по Коберу — осаждением щелочного раствора («фенолята сальварсана») избытком крепкой соляной кислоты. Сальварсан, полученный таким образом, имеет очень большой мол. вес и дает очень вязкие растворы. Полученный нами образец содержал 30,8% As. В воде и 1N HCl растворяется очень медленно, набухая, образуя прозрачные, желеобразные сгустки. Для полного растворения необходимо многочасовое взбалтывание. В виду того, что вязкость 1% раствора в 1N HCl была слишком велика (продолжительность истечения в тех же условиях 22 мин. 30 сек.), приготовлен 0,4% раствор. Продолжительность его истечения 2 мин. 02 сек.; $\eta_{отн} = 3{,}05$; $\eta_{уд} = 2{,}05$; мол. вес $\approx$ $\approx$ 193 000. Через 3 дня выделена сернокислая соль. Продолжительность истечения 0,4% раствора 7 мин. 54 сек.; $\eta_{отн} = 11{,}8$; $\eta_{уд} = 10{,}8$, откуда мол. вес. $\approx$ 1 000 000. Интересно отметить, что и в случае сальварсана, выделенного по Коберу, мол. вес увеличился примерно во столько же раз, во сколько увеличился и мол. вес сальварсана, выделен-

ного по П. Эрлиху,— примерно в 5 раз. Представляло также большой интерес выяснить, нельзя ли сальварсан, выделенный по Коберу, т. е. дающий очень вязкие растворы, превратить в сальварсан, который легко растворяется в воде с образованием маловязких растворов, такой же, какой получается при его выделении по способу Эрлиха. Гидролиз такого высокомолекулярного сальварсана был проведен следующим образом: 5 г описанного выше сальварсана, выделенного по Коберу (30,8% As; $\eta_{отн}$ (0,4% раствора) = = 3,05; мол. вес $\approx$ 193 000), растворено в 500 мл 2N HCl. Продолжительность истечения этого раствора в описанных выше условиях 22 мин. 30,8 сек. После многодневного стояния этого раствора при 35—36° продолжительность истечения снизилась до 1 мин. 00,4 сек. Сернокислая соль выделена как описано выше. Получено 4 г соли, содержащей 30,4% As. Продолжительность истечения 0,4% в вискозиметре Оствальда при 27° 0 мин. 47,6 сек.; продолжительность же истечения 0,4% раствора сальварсана, выделенного по Эрлиху, 0 мин. 43 сек. Для того чтобы показать, что при этой обработке не произошло глубоких изменений в строении элементарного звена, полученная сернокислая соль опять была превращена по Коберу в солянокислую соль. Для этого 2,2 г сернокислой соли было растворено в 16 мл 10% раствора NaOH. Раствор оставлен до следующего дня (защита от окисления — вакуум). На следующий день к раствору добавлено 70 мл 18% соляной кислоты. Выпавший сальварсан отфильтрован, промыт 18% соляной кислотой, затем смесью соляной кислоты со спиртом, смесью спирта и эфира и наконец эфиром. Высушено в вакууме над H_2SO_4 и KOH. Получено 1,65 г сальварсана. Содержит 31,6% As. Продолжительность истечения 0,4% раствора в описанных выше условиях 6 мин. 14,2 сек. Приведенные эксперименты убедительно показывают, что самопроизвольные изменения вязкости растворов сальварсана, во-первых, подчинены определенным закономерностям и, во-вторых, еще один раз доказывают, что вязкость растворов сальварсана зависит не от образования ассоциатов, а от того, что сальварсан является истинным высокомолекулярным соединением, строение которого изображено уравнением (1). В водных растворах, в зависимости от условий (pH, температура, концентрация), мол. вес может или увеличиваться за счет дегидратации (отщепление H_2O за счет концевых групп молекулы), или уменьшаться за счет гидролитического расщепления связей =As—O—As=. Весьма вероятно, что и большинство описанных в литературе «арсеносоединений» в действительности являются аналогичными полимерами, за исключением, конечно, таких, которые бесцветны и имеют кристаллическую форму (арсенобензол, арсенотолуол и некоторые другие). Однако подобных «арсеносоединений» описано великое множество и они не имеют практического значения. Исключением является, конечно, неосальварсан, вопросы строения которого мы надеемся в дальнейшем осветить.

Всесоюзный научно-исследовательский химико-фармацевтический институт им. С. Орджоникидзе

Поступило 16 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Ehrlich, A. Bertheim, Ber., **45**, 756 (1912). [2] Z. Clemensiewicz, Bull. Soc. Chim. France (4), **27**, 820 (1920). [3] C. Robinson, C. Morrel, Trans. Farad. Soc., 30, 339 (1934). [4] P. A. Kober, J. Am. Chem. Soc., **41**, 446 (1919). [5] A. E. Scherndal, J. Lab. Clin. Med., **7**, 723 (1922). [6] J. Stauff, E. Koch, E. Uhlein, Arzneimitt.-Forschung, **4**, 142 (1954). [7] М. Я. Крафт, И. А. Бащук, ДАН, **65**, 509 (1949). [8] М. Я. Крафт, В. В. Катышкина, ДАН, **66**, 207 (1949). [9] М. Я. Крафт, В. В. Катышкина, ДАН, **66**, 392 (1949). [10] М. Я. Крафт, О. И. Корзина, А. С. Морозова, ЖОХ, Сборник статей, II, 1357 (1953). [11] М. Я. Крафт, О. П. Альбицкая, А. С. Морозова, ЖОХ, Сборник статей II, 1360 (1953). [12] М. Я. Крафт, Е. Б. Аграчева, ДАН, **100**, 279 (1955). [13] Г. Штаудингер, Высокомолекулярные органические соединения, Л., 1935, стр. 35. [14] М. Я. Крафт, В. В. Катышкина, ДАН, **99**, 89 (1954). [15] W. Christiansen, J. Am. Chem. Soc., **44**, 847 (1922).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

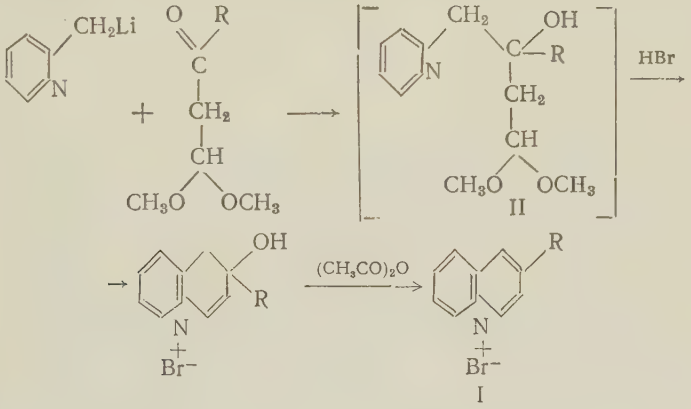
ХИМИЯ

Академик А. Н НЕСМЕЯНОВ и М. И. РЫБИНСКАЯ

СИНТЕЗ 2-ЗАМЕЩЕННЫХ СОЛЕЙ ДЕГИДРОХИНОЛИЗИНИЯ

В ряде работ авторы совместно с Н. К. Кочетковым сообщали об использовании β-хлорвинилкетонов как чрезвычайно благодарного исходного материала для синтеза различных пяти- и шестичленных гетероциклических систем. В последней нашей работе на эту тему сообщалось о синтезе 4-алкил-1-азадегидрохинолизиниевых солей ([1]).

В настоящей работе осуществлен также синтез солей дегидрохинолизиния. В этом случае в реакцию с ацеталями ацилацетальдегидов, легко получаемых из β-хлорвинилкетонов по методике, разработанной нами и Н. К. Кочетковым ([2]), использовалось литиевое производное α-пиколина. Реакция шла по схеме:



где R = CH_3—, C_3H_7—, C_6H_5—.

α-Пиколиллитий, реагируя на холоду с диметиловыми ацеталями ацилацетальдегидов, дает малорастворимые в эфире литиевые алкоголяты спирта II, которые можно отфильтровать и промыть эфиром и тем самым освободить от примесей исходных α-пиколина и ацеталя, а затем разложить водой. Получающиеся в результате этого спирты II не выделялись в свободном виде. Они были подвергнуты циклизации кипячением с избытком концентрированной бромистоводородной кислоты, в результате чего были получены соли 2-окси-2-метил- и 2-окси-2-фенил-хинолизиния (1H, 2H) (III). Последние хорошо растворимы в воде и быстро обесцвечивают раствор перманганата калия. Соответствующую соль для R = C_3H_7 — выделить в кристаллическом виде не удалось, поэтому она без предварительной очистки была использована в следующей стадии. Последняя стадия, дегидратация кипячением с уксусным ангидридом, протекает чрезвычайно легко.

Таким образом, разработанный нами метод позволяет довольно просто получать неизвестные ранее 2-замещенные соли дегидрохинолизиния. Выходы этих солей, считая на исходный ацеталь ацилацетальдегида, колеблются в пределах 20—30%.

Предлагаемый нами метод синтеза солей дегидрохинолизиния, замещенных во 2-м положении, по исходным веществам проще, чем описанные в литературе ([3–7]).

Полученные 2-замещенные бромиды дегидрохинолизиния являются бесцветными кристаллическими веществами, хорошо растворимыми в воде.

Перхлорат и пикрат 2-фенилдегидрохинолизиния плохо растворимы в воде и спирте и могут быть получены действием хлорной или пикриновой кислоты на соответствующий бромид.

Полученные соли дегидрохинолизиния не обесцвечивают раствор перманганата калия, и, следовательно, не имеют неароматических двойных связей. При гидрировании над платиновой чернью бромид 2-метилдегидрохинолизиния поглощает пять молей водорода, что указывает на наличие в конденсированном ядре пяти двойных связей.

Полученный в результате гидрирования бромгидрат 2-метилхинолизидина был переведен в пикрат, температура плавления которого совпала с температурой плавления пикрата 2-метилхинолизидина, выделенного Клемо и Меткальфом ([8]).

Спектр поглощения бромида 2-метилдегидрохинолизиния в водном растворе, снятый в ультрафиолетовой области, хорошо совпадает со спектром, снятым Бокельхайдом и Геллом ([4]) для иона дегидрохинолизиния.

$\lambda_{макс}$ 325; 317; 310; 306; 298; 294; 286; 283; 272; 261; 244; 233; 277 мμ

ε 0,9; 0,51; 0,6; 0,35; 0,3; 0,2; 0,18; 0,18; 0,17; 0,15; 0,21; 0,7; $1{,}0 \cdot 10^{-3}$

Экспериментальная часть

Бромид 2-метилдегидрохинолизиния. К 13,2 г (0,1 моля) диметилового ацеталя ацетоацетальдегида в 100 мл абс. эфира в токе азота добавлен по каплям при охлаждении льдом с солью и энергичном перемешивании эфирный раствор α-пиколиллития, полученного из 9,3 г (0,1 моля) α-пиколина ([9]). Выпал бесцветный осадок, который постепенно окрашивался в оранжево-красный цвет. Осадок перемешивался в течение 1 часа при комнатной температуре, был быстро отфильтрован и тщательно промыт абс. эфиром. Если из фильтрата снова выпадал осадок, то он тоже отфильтровывался и промывался эфиром. Собранный осадок разложен водой под эфиром. Эфирный слой отделен, водный два раза извлечен эфиром. Эфирные вытяжки высушены над поташем. К маслянистому остатку, полученному после отгонки эфира, добавлено 30 мл концентрированной бромистоводородной кислоты, и смесь нагрета на водяной бане с обратным холодильником 3 часа. Затем избыток бромистоводородной кислоты отогнан в вакууме. Остаток растворен в 300—150 мл воды и несколько раз извлечен хлороформом. Водный слой опять упарен в вакууме. В остатке — вязкая коричневатая масса, которая закристаллизовывалась при стоянии и трении палочкой о стенки. Кристаллы отфильтрованы. Получено 6,5 г (27% теории) бромида 2-окси-2-метилхинолизиния (1H, 2H), т. пл. 156—158° (переосаждение из спирта эфиром).

Найдено %: C 49,88; H 4,92; N 5,61; Br 33,40

$C_{10}H_{12}NOBr$. Вычислено %: C 49,58; H 4,95; N 5,78; Br 33,05

Бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде и спирте, обесцвечивают раствор перманганата калия.

К смеси 1,1 г бромида 2-окси-2-метилхинолизиния (1H, 2H) и 30 мл уксусного ангидрида добавлена капля концентрированной серной кислоты. Смесь кипятилась 20 мин., после охлаждения бромид 2-метилдегидрохино-

лизиния высажен эфиром. Выход 1 г (98% теории), т. пл. 185—186° (переосаждением из спирта эфиром).

Найдено %: C 53,50; H 4,59; N 6,06; Br 35,57
$C_{10}H_{10}NBr$. Вычислено %: C 53,50; H 4,46; N 6,30; Br 35,66

Бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде, не обесцвечивают раствор перманганата калия.

Бромид 2-пропилдегидрохинолизиния. Получен аналогично из 12,0 г диметилового ацеталя пропиоацетальдегида и 7,0 г α-пиколина. Выход бромида 2-пропилдегидрохинолизиния 5,9 г (31,2 % теории), т. пл. 133—135° после переосаждения из спирта эфиром и сушки в вакууме при 100°/5 мм. Очень гигроскопичен, дает кристаллогидраты.

Найдено %: C 57,23; H 5,80; N 5,32; Br 31,59
$C_{12}H_{14}NBr$. Вычислено %: C 57,14; H 5,55; N 5,55; Br 31,74

Промежуточный бромид 2-окси-2-пропилхинолизиния (1H, 2H) не был выделен в чистом виде, так как его не удалось закристаллизовать. Поэтому вязкая масса, полученная после циклизации, была непосредственно подвергнута дегидратации с уксусным ангидридом.

Бромид 2-фенилдегидрохинолизиния. Получен аналогично из 17,5 г диметилового ацеталя бензоилацетальдегида и 8,4 г α-пиколина. Выход бромида 2-фенилдегидрохинолизиния 5,9 г (21% теории); гидрат т. пл. 193—194° (переосаждение из спирта эфиром).

Найдено %: C 59,24; H 4,61; N 4,69; Br 26,38
$C_{15}H_{12}NBr \cdot H_2O$. Вычислено %: C 59,21; H 4,60; N 4,60; Br 26,31

Перхлорат т. пл. 168—169,5° (из воды, сушка в вакууме).

Найдено %: C 59,00; H 4,04; Cl 11,55
$C_{15}H_{12}NO_4Cl$. Вычислено %: C 58,92; H 3,92; Cl 11,61

Пикрат т. пл. 168—170° (из метанола).

Найдено %: C 58,22; H 3,32; N 12,98
$C_{12}H_{14}N_4O_7$. Вычислено %: C 58,06; H 3,45; N 13,13

Промежуточный бромид 2-окси-2-фенилхинолизиния (1H, 2H) желтые игольчатые кристаллы с т. пл. 150—153° (переосаждением из спирта эфиром). Выход 6,3 г (22,4% теории).

Найдено %: C 59,31; H 4,66; N 4,49; Br 26,50
$C_{15}H_{14}NOBr$. Вычислено %: C 59,21; H 4,60; N 4,60; Br 26,31

Перхлорат т. пл. 145—146° (из метанола).

Найдено %: C 55,88; H 4,33; N 4,36; Cl 10,81
$C_{15}H_{14}NO_5Cl$. Вычислено %: C 55,64; H 4,32; N 4,32; Cl 10,97

Гидрирование бромида 2-метилдегидрохинолизиния. 0,239 г бромида 2-метилдегидрохинолизиния прогидрированы в растворе 50 мл спирта над платиновой чернью при комнатной температуре и атмосферном давлении. Поглотилось 5 мол. водорода. Катализатор отфильтрован, фильтрат упарен в вакууме досуха. Остаток после 2-кратного переосаждения из спирта эфиром имеет т. пл. 221—223°.

Найдено %: C 51,34; H 8,64; N 5,93; Br 34,20
$C_{10}H_{20}NBr$. Вычислено %: C 51,28; H 8,54; N 5,98; Br 34,18

Пикрат т. пл. 154—156° (из спирта).

Литературные данные ([8]) т. пл. 158°.

Спектроскопическая часть работы выполнена в оптической лаборатории члена-корреспондента АН СССР И. В. Обреимова в Институте элементоорганических соединений АН СССР.

Институт элементоорганических соединений
Академии наук СССР

Поступило
24 VI 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Н. Несмеянов, М. И. Рыбинская, Н. К. Бельский, Изв. АН СССР, ОХН, 1957, 113, 343. [2] А. Н. Несмеянов, Н. К. Кочетков, М. И. Рыбинская, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 395. [3] R. B. Woodward, W. M. McLamore, J. Am. Chem. Soc., 71, 379 (1949). [4] V. Boekelheide, W. G. Gall, J. Am. Chem. Soc., 76, 1832 (1954). [5] V. Boekelheide, J. M. Ross, J. Am. Chem. Soc., 77, 5691 (1955). [6] E. E. Glover, G. Jones, Chem. and Ind., № 48, 1456 (1956). [7] A. Richard, T. S. Stevens, Chem. and Ind., № 29, 905 (1954). [8] G. R. Clemo, T. P. Metcalfe, J. Chem. Soc., 1937, 1518. [9] К. А. Кочешков, Т. В. Талалаева, Синтетические методы в области металлоорганических соединений, 1, 1949, стр. 23.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ХИМИЯ

В. В. УРУСОВ

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕГИДРАТАЦИИ ОРТОБОРНОЙ КИСЛОТЫ

(Представлено академиком С. И. Вольфковичем 22 IV 1957)

Относительно течения процесса термической дегидратации H_3BO_3 до B_2O_3 имеются различные точки зрения. Этот процесс описан в литературе и как двухступенчатый, в котором в качестве промежуточного соединения образуется HBO_2 ([1-3]), и как трехступенчатый, протекающий с образованием промежуточных соединений $H_4B_2O_5$ и HBO_2 ([4]), и как трехступенчатый, в ходе которого получаются промежуточные соединения HBO_2 и $H_2B_4O_7$ ([5]), и как восьмиступенчатый, протекающий через семь промежуточных соединений состава $nB_2O_3 \cdot H_2O$, где n равняется от 1 до 8 ([6]).

Однако из всех перечисленных промежуточных соединений только одна метаборная кислота детально исследована, признана химическим индивидом и известна в настоящее время в трех модификациях, монотропных относительно друг друга ([7]); существование же остальных находится под вопросом.

В настоящей работе кратко излагаются результаты вновь предпринятого исследования процесса термической дегидратации H_3BO_3, которое проведено термографическим методом.

Дегидратация осуществлялась нагреванием кислоты в стеклянных сосудиках Степанова ([8]) со скоростью 1 –2° в 1 мин. при следующих заданных величинах внешнего давления: 740, 600, 500, 400, 300, 200, 100, 75, 65, 50, 25, 20, 15 и 10 мм рт. ст. По полученным термограммам установлено, что течение этого процесса имеет различный характер в зависимости от величины примененного внешнего давления. Обнаружены одноступенчатый, двухступенчатый и трехступенчатый пути дегидратации H_3BO_3.

При нагревании H_3BO_3 под давлением от 740 до 65 мм рт. ст. дегидратация ее протекает как двухступенчатый процесс, с образованием в качестве промежуточного соединения HBO_2 III*, что находит отражение на термограммах в виде двух четко выраженных эндотермических эффектов (рис. 1, *а*).

Первый эффект на таких термограммах соответствует течению диссоциации H_3BO_3 на HBO_2 III и водяной пар при температуре от 149 до 101° — в зависимости от величины заданного внешнего давления. Второй эффект на них обусловливается течением плавления HBO_2 III при 176°, если нагревание H_3BO_3 производится под давлением 740 мм рт. ст. При нагревании H_3BO_3 под давлением 600 мм рт. ст. и ниже этот эффект соответствует ходу частичной дегидратации HBO_2 III с образованием раствора при температуре от 175 до 147° в зависимости от величины давления.

Растворы, образующиеся в результате течения процессов, соответствующих второму эффекту, в ходе их дальнейшего нагревания выкипают без выделения из них твердой фазы, что приводит к получению плава B_2O_3. Процесс выкипания растворов не находит четкого отражения на термограммах.

* III — третья модификация.

Наблюдавшееся давление диссоциации H_3BO_3 на HBO_2 III и водяной пар в зависимости от температуры представлено в координатах $\log p - \frac{1}{T}$ на рис. 2 отрезком AB. Как показано на том же рисунке, оно оказалось практически равным равновесному давлению, измеренному несколькими авторами статическим методом в изотермических условиях ([3,7]).

При ведении дегидратации H_3BO_3 под давлением 50—15 мм рт. ст. она протекает как трехступенчатый процесс с образованием в качестве промежуточных соединений HBO_2 и второго гидратного соединения или твердого раствора, что находит отражение на термограммах в виде трех четко выраженных эндотермических эффектов (рис. 1, *б*).

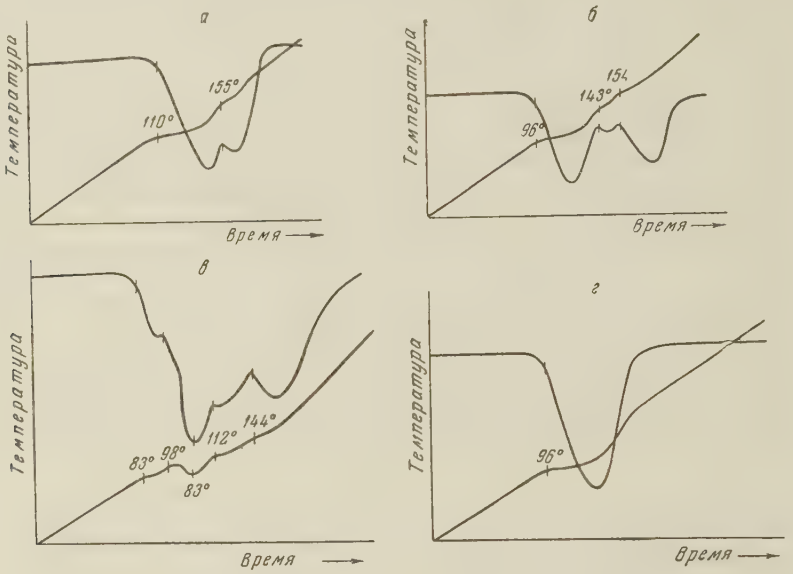


Рис. 1. Термограммы ортоборной кислоты при различном давлении (мм рт. ст.) : *а*— 100, *б* — 50, *в* — 15, *г* — 10

Первый эффект на таких термограммах обусловливается течением диссоциации H_3BO_3 на HBO_2 и водяной пар при температуре от 96 до 83° в зависимости от величин заданного внешнего давления. Второй эффект соответствует диссоциации HBO_2 на второе промежуточное гидратное соединение или твердый раствор и водяной пар, которая происходит при температуре от 143 до 112° в зависимости от величины созданного внешнего давления. Третий эффект обусловливается течением диссоциации второго гидратного соединения или твердого раствора на аморфный B_2O_3 и водяной пар при 144—150°, если нагревание H_3BO_3 производится под давлением 25 мм рт. ст. и ниже. При нагревании H_3BO_3 под давлением 50 мм рт. ст. этот эффект соответствует течению частичного обезвоживания второго гидратного соединения или твердого раствора при 154° с образованием жидкого раствора, которой в ходе дальнейшего нагревания выкипает без выделения из него твердой фазы, что приводит к получению плава B_2O_3. Выкипание раствора не находит четкого отражения на термограммах.

Наблюдавшееся при трехступенчатом процессе дегидратации ортоборной кислоты давление ее диссоциации на HBO_2 и водяной пар в зависимости от температуры представлено на рис. 2 отрезком *BD*. Оно оказалось ниже известного из литературы ([3,7]) равновесного давления в системе H_3BO_3 — HBO_2 III — пар, изображенного в зависимости от температуры на том же рисунке отрезком *BC*. Это явление, по всей вероятности, обусловлено получением при дегидратации H_3BO_3 под давлением 50—15 мм рт. ст.

сначала HBO_2 с нестабильной псевдоструктурой, вследствие чего при термографическом исследовании измерено давление в системе $H_3BO_{3уст}$ — $HBO_{2неуст}$ — пар, а не в системе $H_3BO_{3уст}$ — HBO_2 $III_{уст}$ — пар.

Можно предполагать, что HBO_2, с нестабильной псевдоструктурой превращалась во второе гидратное соединение или твердый раствор и водяной пар без предварительной перестройки своей кристаллической решетки, так как соответствующий этому процессу экзотермический эффект на термограммах не обнаруживался. Наблюдавшееся давление диссоциации HBO_2 в зависимости от температур представлено на рис. 2 отрезком EF.

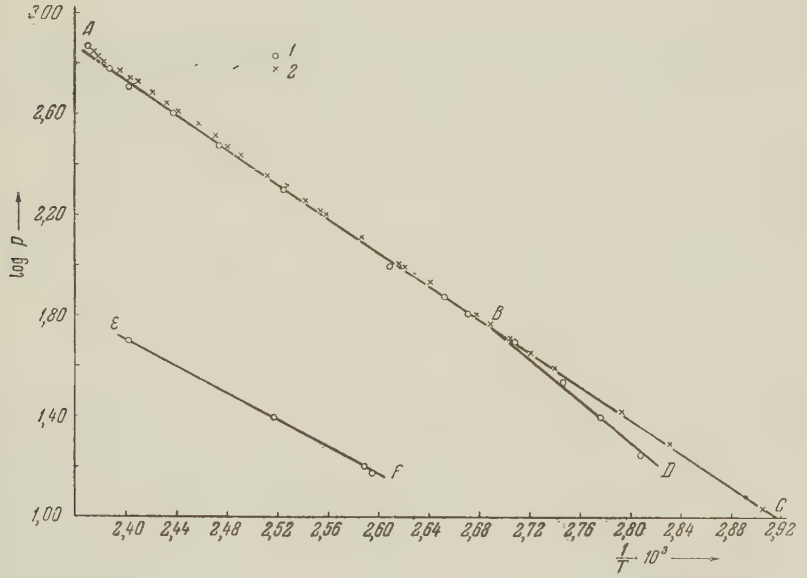


Рис. 2. Зависимость давлений диссоциации ортоборной и метаборной кислот от температуры. ABC — диссоциация H_3BO_3 на HBO_2 в виде третьей модификации и $H_2O(n)$; BD —диссоциация H_3BO_3 на HBO_2 предполагаемой нестабильной структуры и $H_2O(n)$; EF — диссоциация HBO_2 предполагаемой нестабильной структуры на гидратное соединение или твердый раствор и $H_2O(n)$. *1* — наши данные; *2* — данные ([3,7]) и др.

Получавшееся в опытах второе гидратное соединение или твердый раствор с содержанием B_2O_3 от 80,4 до 82,2% по своему составу не соответствует ни одному из перечисленных выше промежуточных соединений, описанных в литературе.

При нагревании H_3BO_3 под давлением 15 мм рт. ст. дегидратация ее может совершаться частично в виде описанного трехступенчатого процесса и частично — одноступенчатого. Это явление наблюдалось в нескольких опытах, отражаясь на термограммах в виде пяти эндотермических эффектов (рис. 1, *в*). Первый эффект на таких термограммах соответствовал диссоциации H_3BO_3 на HBO_2 и водяной пар, начинавшейся при 83° и протекавшей сначала со скоростью, достаточной для отражения ее на записи простой термопары в виде горизонтальной площадки, а затем прекращавшейся или резко замедлявшейся, в связи с чем образовывавшаяся смесь H_3BO_3 с HBO_2 постепенно нагревалась до температуры 98°, при которой возникал второй процесс, соответствовавший второму эффекту на термограммах. Второй процесс представлял собой диссоциацию H_3BO_3 на аморфный B_2O_3 и водяной пар. Он совершался, отражаясь на записи простой термопары также в виде горизонтальной площадки, и прерывался в связи с возникавшим вновь быстрым течением первого процесса, которое приводило к понижению температуры образовывавшейся смеси H_3BO_3, HBO_2 и B_2O_3 до 83° и обусловливало появление на термограммах третьего эффекта. Четвертый и пятый эффекты на

термограммах соответствовали диссоциации HBO_2 на второе промежуточное гидратное соединение или твердый раствор и водяной пар при 112° и диссоциации второго промежуточного гидратного соединения или твердого раствора на аморфный B_2O_3 и водяной пар при 144°.

При ведении дегидратации H_3BO_3 под давлением 10 мм рт. ст. она протекает как одноступенчатый процесс, представляющий собой диссоциацию H_3BO_3 непосредственно на аморфный B_2O_3 и водяной пар, совершающуюся при 96—98° и отражающуюся на термограммах в виде четко выраженного эндотермического эффекта (рис. 1, *г*). Этот процесс свидетельствует о существовании в системе B_2O_3 — H_2O еще не найденной эвтектики, образованной ортоборной кислотой и борным ангидридом.

Обнаруженные пути дегидратации H_3BO_3, по которым она протекает при внешнем давлении 10—25 мм рт. ст., могут представить практический интерес, так как позволяют миновать плавление при производстве борного ангидрида из ортоборной кислоты, применяя менее глубокий вакуум по сравнению с предлагавшимся с остаточным давлением 1—2 мм рт. ст. ([9]) и 13—15 мм рт. ст. ([10]).

Научный институт по удобрениям
и инсектофунгисидам
им. Я. В. Самойлова

Поступило
15 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. Menzel, H. Schulz, H. Deckert, Z. anorg. Chem., 220, 49 (1934). [2] M. Stackelberg, F. Quatram, J. Dressel, Zs. Electrochem., 43, 14 (1937). [3] H. Tazaki, J. Sci. Hirosima Univ., Ser. A, 10, 37, 55, 63, 109, 113 (1940). [4] А. В. Николаев, Физико-химическое изучение природных боратов, Изд. АН СССР, 1947, стр. 136. [5] A. Thiel, H. Siebeneck, Zs. anorg. allgem. Chem., 220, 236 (1934). [6] L. F. Gilbert, M. Levi, J. Chem. Soc., 1, 527 (1929). [7] F. C. Kracek, G. W. Morey, H. E. Merwin, Am. J. Sci., 35A, 143 (1938). [8] Л. Г. Берг, А. В. Николаев, Е. Я. Роде, Термография. Изд. АН СССР, 1944, стр. 54. [9] E. Tiede, A. Rassoss, Ber., 56, 656 (1923). [10] В. Н. Крылов, Авторское свидетельство № 61900 от 19/IV 1941 г. кл. 12i, 40.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ХИМИЯ

Я. Т. ЭЙДУС и М. Б. ОРДЯН

О МЕТИЛИРОВАНИИ ЦИКЛОПЕНТЕНА МЕТИЛЕНОВЫМИ РАДИКАЛАМИ, ОБРАЗУЮЩИМИСЯ КОНТАКТНЫМ ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ОКИСИ УГЛЕРОДА ВОДОРОДОМ

(Представлено академиком Б. А. Казанским 24 IV 1957)

Ранее было показано (1), что в условиях реакции каталитической гидроконденсации окиси углерода с олефинами (2) происходит метилирование циклогексена метиленовыми радикалами, образуемыми контактным гидрированием окиси углерода водородом, в результате чего получаются монометил- и 1,2 диметилзамещенные циклогексена. До этого было экспериментально доказано (3) промежуточное образование метиленовых радикалов при каталитическом синтезе углеводородов из CO и H_2 путем метилирования бензола в толуол.

В настоящей работе кратко изложены результаты, полученные при исследовании отношения к реакции гидроконденсации с окисью углерода другого циклоолефина — циклопентена.

Аппаратура и порядок проведения опытов оставались такими же, как в ранее проводившихся работах (1, 2).

Исходный циклопентен был получен из адипиновой кислоты через стадии циклопентанона, циклопентанола и дегидратации последнего над окисью алюминия с выходом 85% теоретического, считая на циклопентанол (4). Циклопентен перегонялся на колонке с насадкой из медных треугольных витков эффективностью в 40 т. т. и имел следующие константы: т. кип. 43,3°/729 мм, d_4^{20} 0,7716, n_D^{20} 1,4221; найдено MR 22,44; вычислено для C_5H_8F 22,62. Литературные данные: т. кип. 44,2°/760 мм, d_4^{20} 0,7719, n_D^{20} 1,4224.

Циклопентен поступал из автоматической бюретки в стеклянную реакционную трубку (диаметром 12 мм), содержавшую 30 мл (23 г) катализатора, обычно применяемого в реакции гидроконденсации окиси углерода с олефинами. Длина слоя катализатора 28—29 см. Активность контактов проверялась на реакции гидрополимеризации этилена под действием малых количеств CO в присутствии H_2 и была достаточно высока: выход гидрополимеризата составлял 500—600 мл/м³, считая на активный газ ($CO + H_2 + C_2H_4$).

Перед опытами с циклопентеном контакт регенерировался обычным путем. Регенерация также проводилась через каждые 20—30 час. работы контакта. Все опыты проводились при 190° и атмосферном давлении. Все жидкие катализаты, полученные в работе, сушились над безводной сернокислой медью и разгонялись на вышеуказанной колонке.

Прежде чем исследовать отношение циклопентена к реакции гидроконденсации с CO, изучалось поведение одного циклопентена и его смеси с водородом в аналогичных условиях.

Оказалось, что циклопентен, пропущенный в количестве 100 мл над контактом с объемной скоростью 0,26 л/л·час, не изменился. Получено 98 мл катализата, имевшего d_4^{20} 0,7716, n_D^{20} 1,4221 и перегонявшегося при

44,2°/760 мм. Циклопентен (200 мл) и водород (27 л), пропущенные совместно в молекулярном отношении 65,4 : 34,6 на том же контакте (после его регенерации) с общей объемной скоростью паро-газовой фазы 113 л/л·час, дали 2,7 л газа, содержавшего 99,3% H_2 и 185 мл жидкого конденсата, имевшего d_4^{20} 0,7583, n_D^{20} 1,4150 и бромное число 119,1, что соответствует 51,4% непредельных, и кипел в пределах 44—49,5°/760 мм. Катализат в количестве 125 мл гидрировался при комнатной температуре над платинированным углем (2,5 г) с добавкой H_2PtCl_6. Поглотилось 16,6 л H_2, что соответствует 50,5% непредельных. После гидрирования катализат имел d_4^{20} 0,7454, n_D^{20} 1,4064 и почти весь перегонялся при 49,2°/760 мм, т. е. представлял собой чистый циклопентан (литературные данные: т. кип. 49,26°/760 мм, d_4^{20} 0,7454, n_D^{20} 1,4065 ([6])). Таким образом, единственной реакцией в опыте со смесью циклопентена и водорода была реакция гидрогенизации до циклопентана на ~ 50%, считая на циклоолефин. Ни гидрокрекинга, ни гидрогенолиза пятичленного цикла ([7]) не наблюдалось.

Далее циклопентен пропускался над новыми порциями контакта в токе газовой смеси CO и H_2. Объемная скорость циклопентена была 0,18—0,26 л/л·час, исходного газа 25—36 л/л·час, паро-газовой фазы — 71—102 л/л·час. Состав паро-газовой фазы был 64,4—66,5 циклопентена, 28,4—30,9% H_2 и 4,5—5,3% CO. За 293,5 час. было пропущено 1688 мл циклопентена и 236,5 л (НТД) газа; из них 197,5 л H_2 и 33,2 л CO. Получено 1606,5 мл жидкого катализата (средний выход 95 об.%) и 83,1 л (НТД) газа; из них 66,5 л H_2, 8,4 л CO, 0,7 л CO_2 и 1,8 л C_nH_{2n}. В реакцию вошло (НТД): 131,0 л H_2 и 24,8 л CO, что составляет, соответственно, 66,3 и 74,7%, считая на исходный компонент. Содержание непредельных в катализате составляло 65—75% и повышалось с уменьшением объемной скорости исходных веществ. При разгонке на колонке катализат начинал кипеть при 43,6°/760 мм, выкипал на 2,5% в пределах 43,6—44,2°, на 93% в пределах 43,6—49,3°. Остаток, кипевший выше 49,3° (т. е. выше, чем циклопентан), составлял 4,5 об. %. Жидкий катализат состоял в основном из смеси циклопентена и циклопентана. Гидрогенолиза пятичленного цикла с образованием пентана не наблюдалось. Фракция 43,6 — 44,2° содержала незначительное количество алифатических углеводородов, образовавшихся из CO и H_2.

При гидрировании 170 мл жидкого катализата, полученного в одном опыте и имевшего d_4^{20} 0,7672, n_D^{20} 1,4203 и бромное число 176,2, над платинированным углем с добавкой H_2PtCl_6 при комнатной температуре поглотилось 31,5 л (НТД) H_2. Гидрогенизат имел d_4^{20} 0,7467, n_D^{20} 1,4070 и бромное число 0,0; при перегонке на колонке он начинал кипеть при 48,5°/760 мм и на 95% перегонялся при 49,1—49,3°/760 мм. Таким образом, продукты реакции, кипевшие выше циклопентана, содержались в катализате в количестве 4—4,5%.

Для более подробного исследования этих продуктов, полученных из тройной смеси C_5H_8—H_2—CO, от всего катализата отогнана часть, выкипавшая до 49,3°. Из 1596 мл жидкого катализата получено 65 мл вышекипящего остатка, что составляет 4,1 об.%. Этот остаток после кипячения в течение 6 час. над металлическим натрием и перегонки имел d_4^{20} 0,7745, n_D^{20} 1,4247 и бромное число 73,2, а после гидрирования в присутствии платинированного угля и H_2PtCl_6 при комнатной температуре и последующего пропускания через силикагель марки КСМ ($a_1 = 14,7$) d_4^{20} 0,7587, n_D^{20} 1,4171 и бромное число 0,0. Гидрогенизат в количестве 38 мл был разогнан на колонке. Кривая разгонки приведена на рис. 1, а отобранные фракции и их константы — в табл. 1.

Как видно из рис. 1, на кривой имеются три широких плато с т. кип. 71—72, 102—103 и 131—132°, соответствующих фракциям II, IV, V (таб. 1).

Фракции II—V были исследованы методом комбинационного рассеяния света*:

Фракция II, $\Delta\nu$: 312(0), 431 (1), 532(3), 788(1), 802(3), 844(2), 890(8), 981(3), 1015(3), 1087(3), 1136(2), 1193(2), 1319(2), 1352(2), 1393(1), 1450(8); фракция III, $\Delta\nu$: 321(1), 382(2), 426(3), 480(0), 533(3), 802(8), 844(2), 891(4), 975(1), 1025(5), 1083(1), 1108(1), 1158(3), 1267(5), 1315(1), 1350(2), 1447(7); фракция IV, $\Delta\nu$: 387(2), 420(1), 444(2), 545(3), 769(6), 801(3), 844(3), 892(4), 934(1), 970(2), 1032(6), 1061(1), 1090(2), 1128(1), 1160(3), 1201(1), 1249(2), 1263(2), 1306(2), 1331(2), 1357(2), 1450(8ш); фракция V, $\Delta\nu$: 320(1), 364(2), 394(1), 422(1), 445(1), 458(1), 539(2), 574(0), 754(3), 770(1), 794(3), 841(3), 895(5), 975(1), 1012(2), 1032(5), 1062(1), 1093(2), 1134(2), 1161(2), 1187(2), 1261(3), 1303(2), 1349(2), 1451(9ш).

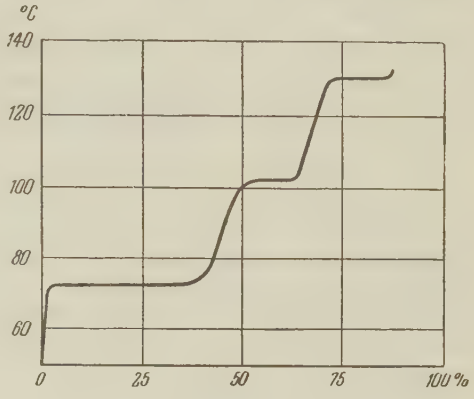


Рис. 1

Результаты оптического анализа показали, что фракция II представляет собой почти чистый метилциклопентан (литературные данные: т. кип. 71,81°/760 мм, d_4^{20} 0,7486; n_D^{20} 1,4098 (6)) с содержанием следов циклогексана. Фракция III содержит 60% метилциклопентана и 40% циклогексана (литературные данные для циклогексана: т. кип. 80,75°/760 мм, d_4^{20} 0,7786; n_D^{20} 1,4262 (6)). Фракция IV состоит из 10% циклогексана, 35% метилциклогексана (литературные данные: т. кип. 100,93°, d_4^{20} 0,7694, n_D^{20} 1,4231 (6)) и 55% этилциклопентана (литературные данные: т. кип. 103,47°; d_4^{20} 0,7665; n_D^{20} 1,4198 (6)). Во фракции V, которая количественно не исследовалась, обнаружены значительные количества этилциклогексана (литературные данные: т. кип.

Таблица 1

№ фракции	Пределы кипения, °С	Выход на исходный гидрогенизат, об. %	d_4^{20}	n_D^{20}
I	55—70	2,5	—	—
II	70—72	30,8	0,7443	1,4080
III	72—94	13,3	0,7585	1,4146
IV	94—105	21,1	0,7631	1,4188
V	105—132	21,1	0,7714	1,4258
Остаток	—	7,9	—	—
Потери	—	3,3	—	—

131,78°; d_4^{20} 0,7879; n_D^{20} 1,4320 (6)), этилциклопентана и пропилциклопентана (литературные данные: т. кип. 130,95°; d_4^{20} 0,7763; n_D^{20} 1,4263 (6)) и небольшие количества метилциклогексана. Во всех фракциях возможно присутствие небольших количеств парафиновых углеводородов. Последние могли образоваться из CO и H_2.

Поскольку при реакции циклопентена с CO и H_2, как мы видели, не происходило гидрокрекинга циклоолефина или образующегося из него цикло-

* Спектры сняты и изучены в лаборатории Комиссии по спектроскопии АН СССР В. Т. Алексаняном и Х. Е. Стериным, за что авторы выражают им свою благодарность.

парафина, все углеводороды с боковой цепью при пятичленном цикле, а также все углеводороды с шестичленным циклом, которые могли возникнуть только изомеризацией пятичленного с боковой цепью, образовались благодаря реакции гидроконденсации циклопентена с CO. Выход этих циклических углеводородов, содержащих более пяти атомов углерода в молекуле, составлял ~33% на исходную и 44% на прореагировавшую CO, если считать, что каждый атом углерода боковых цепей пятичленного и шестичленного циклов, а также один атом углерода шестичленного цикла перешел из молекулы CO. Около 3% вошедшей в реакцию CO превратилось в CO_2, а остальные ~ 53% —в алифатические углеводороды по реакции Орлова—Фишера—Тропша. В этой реакции могло образоваться не более 6—7 мл углеводородов, которые распределялись по всему объему гидроконденсата и при разгонке попали также в разные фракции (табл. 1) и в известной степени снижали значения d_4^{20} и n_D^{20} этих фракций.

Таким образом, в результате гидроконденсации циклопентена с CO в присутствии H_2 при пятичленном цикле появляется боковая цепь: метильный, этильный и пропильный радикалы. Одновременно с этим происходит расширение пятичленного цикла с образованием соответствующих углеводородов с шестичленным циклом с боковой цепью из метильного или этильного радикала или без боковой цепи. Большая часть исходного циклопентена гидрируется в циклопентан.

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
Академии наук СССР

Поступило
23 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, ДАН, 87, 433 (1952); Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 704. [2] Я. Т. Эйдус, К. В. Пузицкий, ДАН, **54**, 35 (1946); Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1949**, 110, 326; **1950**, 377, 647; **1951**, 722; ДАН, 60, 235, 599 (1948). [3] Я. Т. Эйдус, Н. Д. Зелинский, Изв. АН СССР, ОХН, **1940**, 289. [4] Синтезы органических соединений, Сборн. 1, под ред. А. Н. Несмеянова и П. А. Боброва, Изд. АН СССР, 1950, стр. 161—163. [5] F. D. Rossini, K. S. Pitzer et al., Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, Pittsburgh, 1953. [6] Р. Д. Оболенцев, Физические константы углеводородов жидких топлив и масел., М.—Л., 1953. [7] Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, ДАН, **3**, № 3, 168 (1934); Н. Д. Зелинский, Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Ber., **68**, 1869 (1935).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. А. БЛОХ и А. Г. ЯРОШЕВИЧ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ САЖИ С СЕРОЙ В ПРОЦЕССЕ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКА

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 3 IV 1957)

Механизм усиления каучука сажей до последнего времени объяснялся с физической точки зрения. По работам П. А. Ребиндера и его сотрудников([1]) за меру взаимной связи наполнителя и каучука принимается убыль свободной энергии системы при смачивании каучуком 1 см^2 поверхности частиц наполнителя. Каучук, адсорбционно связанный, с поверхностью частиц сажи и образующий вокруг них растянутую пленку, обладающую высокой прочностью ([2]), является «связанным» или пленочным каучуком. На поверхности наполнителей, в случае наличия адсорбционно связанного каучука, по Кобеко ([3]) наступает явление, напоминающее «кристаллизацию» каучука, что приводит к усилению межмолекулярного взаимодействия цепей каучука и упрочнению резины. По Кусову ([4]) при оптимальном наполнении каучука сажей резиновая смесь представляет собой сплошную массу — молекулярную пространственную сетку, в узлах которой располагаются частицы сажи.

Новейшие исследования структуры и состава саж ([5-7]) позволяют интерпретировать механизм усиления каучука сажами и с химических позиций. Установлено ([6]), что в структуре сажи содержатся кислородсодержащие активные группы: — ООН, ОН, СООН, С=О. Отмечается наличие связей С = С, причем последние особенно характерны для структуры печных саж, полученных в атмосфере, бедной кислородом. На возможность участия сажи в химических реакциях вулканизации указывает также ненасыщенный характер саж, присоединяющих бром. Отмечается ([8]), что реакционная способность саж, определяемая содержанием кислородных групп (например, хиноны) на поверхности ее частиц, сильно изменяется под влиянием термообработки. Полное удаление этих групп прокаливанием сажи при 800° делает сажу химически инертной, и смеси каучука с такой сажей не изменяются при нагреве. Установлено ([9]), что парахинон-диоксим, паранитрозодифениламин, гексахлорциклопентадиен и др. являются промоторами реакции взаимодействия каучука с сажей, вызывающего образование радикалов каучуковых молекул, которые реагируют с активными центрами поверхности частиц сажи с образованием валентных связей. Представляется весьма вероятным, что в процессе вулканизации имеет место химическое взаимодействие саж с ускорительно-вулканизующими веществами. В ранее опубликованных наших работах ([10,11]) приводятся некоторые экспериментальные данные, показывающие, что действительно наблюдается взаимодействие сажи с серой в процессе вулканизации каучука. Метод радиоактивных изотопов открывает широкие возможности для изучения этой важной для технологии резины проблемы.

В настоящем сообщении приводятся кинетические данные по взаимодействию саж (газовая, ламповая) с серой и ускорителями. Исследование этого вопроса осуществлялось путем изучения: а) взаимодействия радиоактивной серы с сажей в температурных условиях вулканизации, б) адсорбции молекул каучука из бензольного раствора поверхностью частиц сажи, подвергну-

тых в смеси с серой и ускорителями различной термообработке, в) влияния предварительного нагрева смеси сажа — сера — ускоритель на физико-механические свойства резин на основе различных синтетических каучуков.

Экспериментальная часть

Кинетика связывания радиоактивной серы с газовой и ламповой сажей. Мы исследовали саже-серную

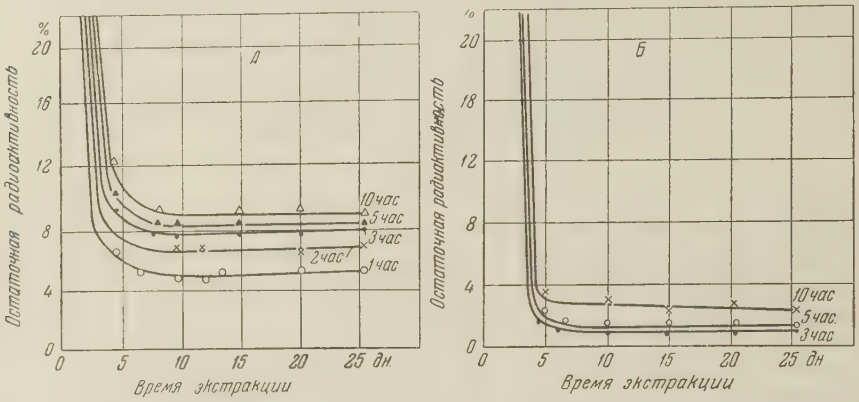


Рис. 1. Кинетика экстракции радиосеры в зависимости от времени прогрева смеси сажи с серой при 150°: *А* — газовая сажа, *Б* — ламповая сажа

смесь, в которой содержание сажи и серы S^{35} находилось в отношении 100 : 3. Были поставлены три серии опытов.

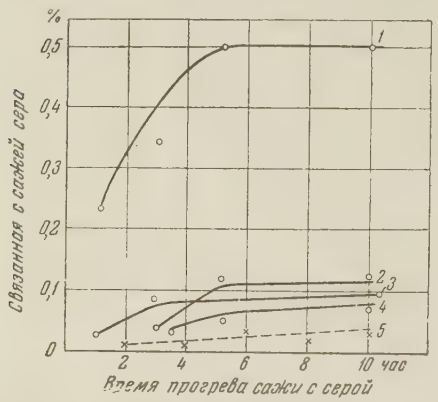


Рис. 2. Кинетика связывания серы с сажей: *1* — газовая сажа и сера совместно прогреты при 150°, *2* — сера прогрета при 150° и смешана с газовой сажей; *3* — ламповая сажа и сера совместно прогреты при 150°, *4* — сера прогрета при 150° и смешана с ламповой сажей; *5* — газовая сажа и сера без прогрева

I серия. Точные навески сажи (газовой, ламповой) равномерно смешивались с точной навеской радиоактивной серы и в дальнейшем прогревались в течение 1, 3, 5, 8, 10 часов при 145°.

II серия. Точные навески радиоактивной серы до смешения с сажей прогревались при 145° в течение 1—10 часов, после чего смешивались с сажей.

III серия. Точные навески сажи и радиоактивной серы смешивались и не подвергались нагреву.

В дальнейшем из каждой серии были взяты навески сажи, смешанной с серой для определения исходной радиоактивности. После этого указанные выше смеси сажи с серой S^{35} различных термообработок были подвергнуты непрерывной холодной экстракции бензолом в течение 600 час. для удаления свободной радиосеры. Через строго определенные периоды экстракции брались пробы сажи, повторно исследовавшиеся на остаточную радиоактивность. Постановка опытов II и III серии позволила выяснить количественную сторону адсорбционного связывания серы с сажей. Сравнение остаточной радиоактивности I серии опытов с радиоактивностью II и III серий позволило установить действительную картину химического связывания серы с сажей. Кинетические данные связывания серы с газовой и ламповой сажей приво

дятся ниже. Анализ кривых рис. 1 и 2 позволяет установить с полной очевидностью, что в процессе нагрева сажи с серой имеет место химическое взаимодействие между ними. Даже после 600-часовой экстракции серы бензолом не удалось удалить всю серу из смеси ее с сажей. Газовая сажа в значительно большей степени, чем ламповая, химически связывается с серой. Наши данные, полученные с помощью радиоактивной серы, находятся в близком соответствии с данными Студебекера ([12]), который указывает, что при нагревании 1 части серы с 9 частями сажи в течение 18 часов при 150° 0,64% серы химически связывалось с сажей.

Адсорбция молекул каучука саже-серными комплексами. Представлялось интересным выяснить, в какой степени предварительный прогрев одной сажи и сажи в смеси с ускорительно-вулканизующими веществами, помещенных в бензольный раствор каучука, изменит адсорбцию молекул каучука поверхностью частиц сажи. Адсорбция молекул каучука сажей приведет к изменению вязкости раствора каучука, что может служить указанием на изменение адсорбционной активности сажи по отношению к каучуку в связи с взаимодействием сажи с ускорительно-вулканизующей группой и образованием на поверхности частиц саж новых саже-серных комплексов. При постановке опытов мы несколько видоизменили методику, разработанную Юрженко ([13]). В колбочки с 60 мл 0,1% раствора дивинил-стирольного каучука помещались: а) навески 2 г сажи, подвергнутые прогреву при 145°, б) навески 2 г сажи в смеси с 0,1 г серы, подвергнутые прогреву при 145°, в) навески 2 г сажи в смеси с 0,1 г серы и 0,03 меркаптобензтиазола, подвергнутые прогреву при 145° от 1 до 3 час. Предварительно определялась относительная вязкость исходного 0,1% раствора каучука СКС-30. В зависимости от времени нахождения саж и саже-серных смесей в растворе каучука происходит адсорбция молекул каучука из раствора на поверхности частиц сажи, что влечет за собой изменение вязкости раствора. Отделение саж от каучукового раствора достигалось центрифугированием. Кинетические данные приведены на рис. 3.

Из кривых видно, что тепловая обработка сажи при 145° от 1 до 3 часов повышает адсорбцию молекул каучука поверхностью частиц саж, что проявляется в изменении вязкости раствора каучука. Картина меняется в случае адсорбции молекул каучука саже-серными комплексами. В случае предварительного прогрева сажи с серой и ускорителем в течение 3 час. адсорбция молекул каучука на поверхности частиц сажи уменьшается, что приводит к ничтожно малому изменению относительной вязкости раствора каучука. Это объясняется, по-видимому, образованием новых саже-серных соединений или полисульфидных соединений, образующихся на поверхности саж за счет взаимодействия саж с ускорительно-вулканизующей группой, что приводит к уменьшению адсорбции молекул каучука на поверхности частиц сажи.

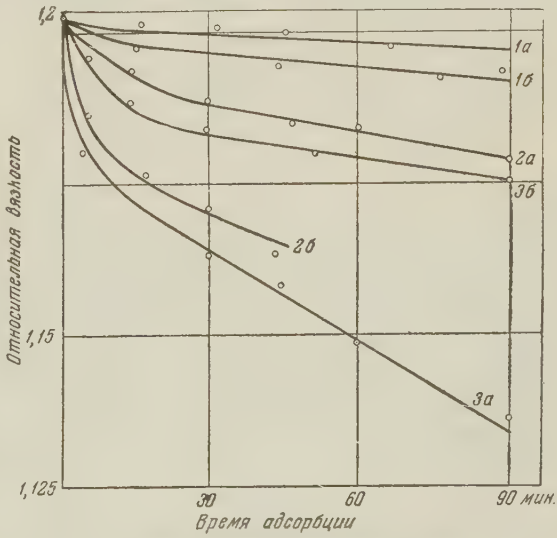


Рис. 3. Кинетика изменения вязкости раствора СКС-30 в бензоле в зависимости от состава адсорбента и характера его обработки: *1* — сажа—сера—каптакс, *2* — сажа—сера, *3* — сажа; *а* — прогрев при 150° 3 часа, *б* — без прогрева

Влияние предварительного нагрева сажи с ускорительно-вулканизующими веществами на прочность резин. Были исследованы различные смеси на основе натурального и синтетического каучуков, которые готовились таким образом, что в рецептуру смесей на вальцах вводились смеси сажи с серой и ускорителями, предварительно подвергнутые тепловой обработке при 100 и 150° в течение различного времени. Было установлено ([10, 11]), что предварительный прогрев сажи с серой и ускорителями способствует повышению прочности резин. Это имеет принципиальное значение для перестройки технологического процесса приготовления резиновых смесей (см. рис. 4).

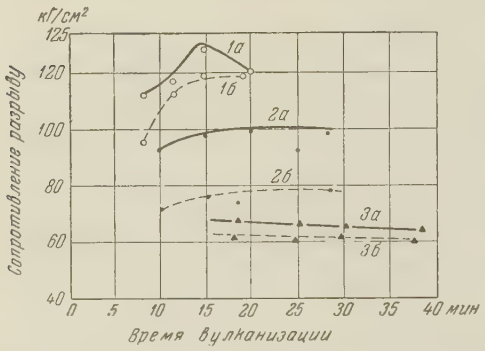


Рис. 4. Влияние предварительного прогрева сажи—серы—ускорителей на сопротивление разрыву резины на основе СКБ: *1* — сажа—сера—каптакс—ДФГ, *2* — сажа—сера — каптакс, *3* — сажа—сера—тиурам; *а* — прогрев при 130° 120 мин., *б* — без прогрева

Мы полагаем, что реакции взаимодействия между вулканизующими и ускорительными веществами с образованием промежуточных полисульфидных соединений проходят на огромной поверхности частиц сажи. Возникающие активные модификации серы не только адсорбционно, но и химически связываются с активными кислородно-водородными центрами углеродно - микрокристаллической структурой сажи и с молекулярной структурой пленочного, растянутого, ориентированного на поверхности частиц сажи каучука. Возникающий при этом структурный узел образован не только каучуком и серой, но и сажей, которая химически связывается как с каучуком, так и серой.

Днепропетровский химико-технологический
институт им. Ф. Э. Дзержинского

Поступило
12 VII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] П. А. Ребиндер, Б. В. Маргаритов, Каучук и резина, **4** (1938); П. А. Ребиндер, Г. А. Аб, С. Я. Вейлер, ДАН, **33**, 444 (1941); А. С. Колбановская, П. А. Ребиндер, О. И. Лукьянова, Кслл. журн., **12**. № 3, 208 (1950). [2] А. А. Трапезников, ДАН, **22**, № 2 (1939). [3] П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952. [4] А. Б. Кусов, Каучук и резина, **9** (1940). [5] В. В. Кельцев, П. А. Теснер, Сажа, М., 1952. [6] A. M. Gessler, Rub. Age, **1**, 2 (1953); **4**, 561 (1954). [7] J. Lander, Rev. Gen. Caoutchouc, **30**, 9, 647 (1953). [8] B. C. Barton, Rub. Chem. Techn., **28**, 1 (1955). [9] K. Doak, Canad. J. Techn., **33**, 1 (1955). [10] Г. А. Блох, Сессия АН Украинской ССР по мирному использованию атомной энергии, Изд. АН УССР, 1956. [11] Г. А. Блох, Хим. пром., **2**, 14 (1956). [12] M. L. Studebaker, Rub. Age, **77**, 1 (1955). [13] А. И. Юрженко, И. И. Малеев, ДАН, **103**, 6 (1955).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Г. Л. НАТАНСОН

КРИТИЧЕСКИЕ УСЛОВИЯ ИНЕРЦИОННОГО ОСАЖДЕНИЯ АЭРОЗОЛЕЙ ПРИ ВЯЗКОМ ОБТЕКАНИИ ЦИЛИНДРА И ШАРА

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 3 IV 1957)

Уравнения движения аэрозольной частицы в потоке при стоксовом законе сопротивления среды имеют вид

$$m\frac{du_i}{dt} = 6\pi\eta R(v_i - u_i), \qquad (1)$$

где m и R — масса и радиус частицы, η — вязкость среды, t — время, v_i и u_i — составляющие скоростей потока и частицы по координатной оси i. Вследствие инерции аэрозольные частицы в местах поворота потока смещаются с линий тока. При обтекании потоком препятствия аэрозольные частицы, смещаясь с линий тока, могут дойти до поверхности препятствия и таким образом осадиться на нем. Если знать скорость и положение аэрозольной частицы в начальный момент времени на большом удалении от препятствия, то на основании уравнений (1), зная v_i как функции координат, можно в принципе вычислить траекторию движения данной частицы и таким образом определить, будет ли она захвачена препятствием.

Введя безразмерные скорости и время $V_i = \frac{v_i}{v_0}$, $U_i = \frac{u_i}{v_0}$ и $\tau = \frac{v_0 t}{a}$, где v_0 — скорость натекающего невозмущенного потока, a — линейный размер препятствия, систему уравнений (1) можно записать в виде

$$P\frac{dU_i}{d\tau} = V_i - U_i, \qquad (2)$$

где $P = \frac{2R^2\gamma_1 v_0}{9\eta a}$ и γ_1 — плотность частицы. Пусть вдали от препятствия частица движется вдоль линии тока со скоростью, совпадающей со скоростью потока. При заданном начальном положении частицы ее траектория будет полностью определяться полем скоростей потока и величиной безразмерного параметра P, часто называемого числом Стокса. Величина коэффициента захвата $\varepsilon = \frac{s_1}{s_2}$, где s_1 — поперечное сечение трубки тока невозмущенного набегающего потока, ограниченной крайними траекториями еще захватываемых препятствием частиц, а s_2 — миделево сечение препятствия, также полностью определяется значением P и полем скоростей потока. При уменьшении P граничные траектории еще захватываемых препятствием частиц приближаются к центральной линии тока и величина ε уменьшается. Для каждого поля скоростей существует критическое значение $P = P_{кр}$, ниже которого $\varepsilon = 0$.

Значения $P_{кр}$ для потенциального обтекания в случае плоскосимметричных и осесимметричных задач были определены аналитически Л. М. Левиным [1], который показал, что в этих условиях

$$\frac{1}{P_{кр}} = -4\left(\frac{\partial V_x}{\partial X}\right)_{X=-1,\ Y=0,\ Z=0}, \qquad (3)$$

где $X=\frac{x}{a}$, $Y=\frac{y}{a}$ и $Z=\frac{z}{a}$ — безразмерные координаты; при этом начало координат находится в центре препятствия, а невозмущенный поток движется в сторону возрастания x. Девис и Питц [2] (без достаточных оснований) использовали выражение (3) для вычисления $P_{кр}$ при вязком обтекании цилиндра. Между тем из граничных условий вязкого обтекания (на поверхности препятствия всюду $v_i=0$) следует, что при нормальности центральной линии тока к поверхности препятствия в критической точке $(X=-1,\ Y=0,\ Z=0)$ $\frac{\partial v_y}{\partial y}=\frac{\partial v_z}{\partial z}=0$, откуда, принимая во внимание уравнение несжимаемости $\frac{\partial v_x}{\partial x}+\frac{\partial v_y}{\partial y}+\frac{\partial v_z}{\partial z}=0$, получается для критической точки $\frac{\partial v_x}{\partial x}=0$. Таким образом, при применении (3) для вязкого обтекания должно всегда получаться $P_{кр}=\infty$. Девис и Питц получают в своей работе конечные значения для $P_{кр}$, однако это связано лишь с тем, что они пользуются приближенными выражениями для составляющих скорости потока, которые не удовлетворяют точно граничным условиям вязкого обтекания. Таким образом, вычисленные ими значения $P_{кр}$ не имеют какого-либо реального смысла и определяются полностью степенью отступления приближенного значения градиента скорости потока по центральной оси в критической точке от его точного нулевого значения.

Реальные значения величины $P_{кр}$ для вязкого обтекания могут быть получены путем численного интегрирования уравнений (2). Для этого необходимо знать v_i как функции координат. Выражения для составляющих скорости потока при вязком обтекании перпендикулярного потоку бесконечного круглого неподвижного цилиндра, пригодные на любых расстояниях от цилиндра, могут быть получены из уравнений Озеена [3]:

$$v_x=\frac{\partial\varphi}{\partial x}+\frac{1}{2k}\frac{\partial\chi}{\partial x}-\chi,\quad v_y=\frac{\partial\varphi}{\partial y}+\frac{1}{2k}\frac{\partial\chi}{\partial y}, \tag{4}$$

где $\varphi=\sum_{n=0}^{\infty}A_n\frac{\partial^n \ln r}{\partial x^n}$, $\chi=-v_0+e^{kx}\sum_{n=0}^{\infty}B_n\frac{\partial^n K_0(kr)}{\partial x^n}$,

K_0 — функция Бесселя мнимого аргумента, $k=\frac{v_0\gamma_2}{2\eta}$, γ_2 — плотность среды, r — полярный радиус-вектор. Так как константы A_n имеют величины порядка $(ka)^{n-1}$, а B_n — порядка $(ka)^n$, то при малых числах Рейнольдса $\mathrm{Re}=4ka$ можно ограничиться начальными членами разложения φ и χ в ряд. Ограничиваясь в выражениях для v_i членами порядка не выше ka, достаточно взять три члена в разложении для φ и три члена в разложении для χ (фактически достаточно взять два члена в разложении для χ, так как при пренебрежении членами порядка k^2a^2 константы A_2 и B_2 входят в выражения для v_i в линейной комбинации $A_2-\frac{B_2}{2k}=A_2^0$). Подставляя полученные таким образом выражения для φ и χ в уравнения (4), пренебрегая членами порядка выше ka и определяя значения констант A_0, A_1, A_2^0, B_0 и B_1 из граничных условий $v_x=v_y=0$ при $r=a$ путем приравнивания нулю членов с различными степенями x и y, получим ($K_0(ka)$ в дальнейшем обозначаем через K_0):

$$\begin{aligned}v_x=v_0-\frac{2v_0}{1+2K_0}\Big\{&e^{kx}K_0(kr)+\Big(e^{kx}K_1(kr)-\frac{1}{kr}\Big)\times\\ \times\Big[&\frac{x}{r}+\frac{ka^2}{r}\Big(\frac{1}{4}+K_0\Big)\Big(1-2\frac{x^2}{r^2}\Big)\Big]+\frac{1}{2}\frac{a^2}{r^2}-\frac{a^2x^2}{r^4}-\frac{3ka^4xK_0}{2r^4}+\frac{2ka^4x^3K_0}{r^6}\Big\},\\ v_y=\frac{2v_0}{1+2K_0}\Big\{&\Big(e^{kx}K_1(kr)-\frac{1}{kr}\Big)\Big[\frac{2ka^2xy}{r^3}\Big(\frac{1}{4}+K_0\Big)-\frac{y}{r}\Big]+\\ &+\frac{a^2xy}{r^4}-\frac{ka^2y}{r^2}\Big(\frac{1}{4}+K_0\Big)+\frac{ka^4yK_0}{2r^4}-\frac{2ka^4x^2yK_0}{r^6}\Big\}.\end{aligned} \tag{5}$$

При пренебрежении членами порядка ka и kr из (5) получаются известные выражения Лэмба.

Выражения (5) отличаются в членах первого порядка относительно ka от выражений, данных Девисом ([4]) и использованных им ([2, 5]) для вычисления c как функции P при $\mathrm{Re}=0{,}2$. Девис при вычислении v_x и v_y по уравнениям (4) использовал пять членов в разложении φ и только один член в разложении χ. Для определения шести констант он получил из граничных условий семь несовместных уравнений и смог найти значения констант и удовлетворить граничным условиям только опуская без достаточных оснований ряд членов. Поэтому полученные им выражения для v_i не удовлетворяют в членах порядка ka уравнениям (4).

Для определения величины $P_{кр}$ нет необходимости находить значения c как функции P, а достаточно рассмотреть только движение аэрозольной частицы по центральной линии тока и определить, при каком минимальном значении $P=P_{кр}$ частица еще будет доходить до поверхности препятствия.

Будем в дальнейшем обозначать безразмерные скорости потока и частицы по центральной оси буквами V и U без индекса. Тогда уравнение движения аэрозольной частицы по центральной оси x примет вид

$$P\frac{dU(x)}{d\tau}=V(x)-U(x). \tag{6}$$

Задача определения $P_{кр}$ сводится к определению минимального значения P, при котором у поверхности препятствия, т. е. при $X=-1$, $U>0$ $(U-V>0)$.

Одним из наиболее точных и удобных методов численного интегрирования дифференциальных уравнений является метод Адамса ([6]). Для возможности применения этого метода преобразуем сначала уравнение (6) при помощи $U/d\tau=dX$ в $PU\frac{dU}{dX}=V-U$, а затем, вводя переменную $h=-\frac{1}{X}$ к виду

$$\frac{dU}{dh}=\frac{V-U}{PUh^2}. \tag{7}$$

Для определения $P_{кр}$ необходимо при помощи этого уравнения найти при различных P значения U для $h=1$ при начальном условии: $U=1$ при $h=0$.

Зависимость V от h для набегающего потока дается на основании (5) следующим выражением ($r=-x=a/h$):

$$V=1-\frac{2}{1+2K_0}\left\{e^{-ka/h}K_0(ka/h)-\left(e^{-ka/h}K_1(ka/h)-\frac{h}{ka}\right)\times\right.$$
$$\left.\times\left(1+\frac{1}{4}hka+hkaK_0\right)-\frac{1}{2}h^2-\frac{1}{2}h^3kaK_0\right\}. \tag{8}$$

Для численного интегрирования (7) по методу Адамса необходимо сперва получить каким-либо путем три-четыре начальных значения U для равноотстоящих небольших интервалов Δh. Поэтому уравнение (7) сперва интегрировалось для малых значений h $\left(V=1-\frac{2h}{ka(1+2K_0)}=1-Ch\right)$ методом неопределенных коэффициентов путем разложения U в ряд: $U=1+b_1h+b_2h^2+b_3h^3+\ldots$ Подстановка этих выражений для V и U в (7) и приравнивание коэффициентов при одинаковых степенях h дает

$$U=1-Ch+CPh^2-CP(C+2P)h^3+6CP^2(C+P)h^4-\cdots \tag{9}$$

Определение $P_{кр}$ производилось для $\mathrm{Re}=4ka=0{,}1$. Сперва при помощи (9) вычислялись значения U для $h\leqslant 85\cdot10^{-4}$. Затем по методу Адамса вычислялись значения U для $h>85\cdot10^{-4}$ через интервалы Δh, которые вначале равнялись $2{,}5\cdot10^{-4}$, а затем увеличивались вплоть до значения $\Delta h=4\cdot10^{-2}$. Интервалы брались такими, чтобы при вычислении можно было обеспечить достаточную точность значения $\Delta h\frac{dU}{dh}$ и чтобы можно было ограничиться вторыми (очень редко третьими) разностями этой величины. Вся область от $h=85\cdot10^{-4}$ до $h=1$ была разбита на 94 интервала. Вычисление V и U про-

изводилось с точностью до четвертого знака. При вычислении V использовались восьмизначные таблицы функций K_0 и K_1 с интервалом аргумента 0,001([7]). Для промежуточных значений аргумента использовалась линейная или в случае необходимости параболическая интерполяция. Вычисление U производилось для ряда значений P. В качестве критического значения, выше которого при $h=1$ $U-V>0$, было получено при $\mathrm{Re}=0{,}1$ значение $P_{\text{кр}}=4{,}3\pm0{,}1$ (для потенциального обтекания цилиндра $P_{\text{кр}}={}^1/_8$ ([1, 8])).

Аналогичным методом было произведено также вычисление $P_{\text{кр}}$ для вязкого обтекания шара по Озеену. В этом случае для составляющих скорости потока получаются следующие выражения (с точностью до членов порядка ka):

$$v_x = v_0 - \frac{3v_0}{4-3ka}\frac{a}{r}\left[e^{k(x-r)}\left(1+\frac{x}{r}+\frac{x}{kr^2}+\frac{a^2}{r^2}-3\frac{a^2x^2}{r^4}\right)-\frac{x}{kr^2}-\right.$$
$$\left.-\frac{2a^2}{3r^2}+2\frac{a^2x^2}{r^4}+\frac{ka^2}{r}\left(1-\frac{3x^2}{r^2}-\frac{3a^2x}{2r^3}+\frac{5a^2x^3}{2r^5}\right)\right], \qquad (10)$$

$$v_\rho = \frac{3v_0}{4-3ka}\frac{a\rho}{r^2}\left[e^{k(x-r)}\left(3\frac{a^2x}{r^3}-\frac{1}{kr}-1\right)+\right.$$
$$\left.+\frac{1}{kr}-2\frac{a^2x}{r^3}-\frac{ka^2}{r}\left(1-\frac{3x}{r}-\frac{a^2}{2r^2}+\frac{5a^2x^2}{2r^4}\right)\right],$$

где x и ρ — цилиндрические координаты, r — сферический радиус-вектор. При $ka\to0$ и $kr\to0$ эти выражения переходят в выражения для стоксова обтекания. Вычисление дало при $\mathrm{Re}=0{,}1$ значение $P_{\text{кр}}=1{,}15\pm0{,}01$.

Наконец, было произведено аналогичное вычисление для стоксова обтекания шара. В этом случае было найдено значение $P_{\text{кр}}=1{,}21\pm0{,}01$, находящееся в полном согласии со значением $P_{\text{кр}}=1{,}214$, полученным Лэнгмюром ([8]) с помощью дифференциального анализатора (для потенциального обтекания шара $P_{\text{кр}}={}^1/_{12}$([1, 8])).

Следует подчеркнуть, что понятие $P_{\text{кр}}$ относится только к чисто инерционной части процесса осаждения. Вывод, что $\varepsilon=0$ при $P<P_{\text{кр}}$, как это видно из предыдущего, получается только вследствие допущения, что захват частицы происходит, когда ее центр тяжести доходит до поверхности препятствия. Фактически захват происходит, когда частица приближается к поверхности препятствия на расстояние, равное ее радиусу. Если учитывать это обстоятельство, то и при $P<P_{\text{кр}}$ будет иметь место захват, обусловленный чистым эффектом зацепления (касания). При вязком обтекании цилиндра для малых ε коэффициент захвата за счет зацепления равен $\varepsilon=\frac{2}{1+2K_0}\frac{R^2}{a^2}$. Таким образом, влияние размера частиц на захват будет мало только при $R\ll a$. Последнее условие, строго говоря, должно соблюдаться и для возможности пренебрежения воздействием частицы на поле скоростей потока, обтекающего препятствие. Так как $P=\frac{R^2\gamma_1\,\mathrm{Re}}{9a^2\gamma_2}$, то при $P>P_{\text{кр}}$ $\frac{R^2}{a^2}>\frac{9\gamma_2P_{\text{кр}}}{\gamma_1\,\mathrm{Re}}$. Таким образом, при очень малых Re одновременное выполнение условий $P>P_{\text{кр}}$ и $R\ll a$ невозможно. При $\mathrm{Re}=0{,}1$, $P_{\text{кр}}=4{,}3$ и $\gamma_2=1{,}2\cdot10^{-3}$ условие $P>P_{\text{кр}}$ дает $\frac{R^2}{a^2}>\frac{0{,}46}{\gamma_1}$, т. е. выполнение условия $R\ll a$ возможно при этом только для аэрозолей некоторых металлов ($\gamma_1\gg1$).

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступило
3 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Л. М. Левин, ДАН, 91, 1329 (1953). [2] C. N. Davies, C. V. Peetz, Proc. Roy. Soc., A 234, 269 (1956). [3] Н. Е. Кочин, И. А. Кибель, Н. В. Розе, Теоретическая гидромеханика, 2, Гл. 2, § 25—26, М.—Л., 1948. [4] C. N. Davies, Proc. Phys. Soc., 63, 268 (1950). [5] C. N. Davies, Proc. Inst. Mech. Eng., London, 1, 185 (19[illegible]). [6] А. Н. Крылов, Лекции о приближенных вычислениях, § 93—95, М.—Л., 1950. [7] Таблицы значений функций Бесселя от мнимого аргумента, Изд. АН СССР, 1950. [8] I. Langmuir, J. Meteorol., 5, 175 (1948), пер. в сборн. Физика образования осадков, ИЛ, 19[illegible].

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

С. А. НИКИТИНА и А. Б. ТАУБМАН

О РОЛИ КИНЕТИКИ АДСОРБЦИИ В ЯВЛЕНИЯХ СМАЧИВАНИЯ ЧАСТИЦ ПЫЛИ КАПЛЯМИ РАСТВОРОВ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 IV 1957)

При исследовании пылеулавливающего действия распыляемых водных растворов поверхностно-активных веществ полуколлоидного типа, например, смачивателей ДБ и ОП-10, нами были установлены значительные различия в их пылеулавливающей способности, несмотря на близость химического состава и молекулярного строения ([1]). Эти различия сохранялись и в растворах, имеющих практически одинаковое, предельно сниженное статическое поверхностное натяжение (до 30—35 эрг/см^2).

В отличие от растворов молекулярно-растворимых поверхностно-активных веществ — органических кислот, спиртов и др., в которых адсорбционное равновесие устанавливается за доли секунды ([2]), в коллоидно-мицеллярных растворах мылоподобных смачивателей для достижения адсорбционного равновесия, соответствующего статическим значениям поверхностного натяжения, требуется значительное время ([3]).

Между тем, улавливание частиц пыли каплями воды осуществляется в кинетических условиях их кратковременного столкновения (соприкосновения), в одних случаях приводящего к захвату пылинок каплями, в других — не дающего этого результата вследствие динамического отрыва капель от пылинок ([4]). Так как вероятность захвата частицы в результате ее смачивания раствором повышается по мере снижения его поверхностного натяжения к моменту столкновения, то очевидно, что эффективность пылеулавливания будет в значительной мере зависеть от того, в какой степени к этому моменту успеет сформироваться адсорбционный слой и, следовательно, насколько к этому моменту будет понижено динамическое значение поверхностного натяжения (σ_d), т. е. насколько оно приблизится к статическому значению (σ_s), соответствующему равновесному состоянию поверхностного слоя капли раствора при данной концентрации.

Из этого следует, что понижение статического поверхностного натяжения растворов поверхностно-активных веществ не характеризует истинных смачивающих свойств их в реальных условиях пылеулавливания: σ_d может изменяться от значений, близких к поверхностному натяжению чистой воды (σ_0), до наинизшей величины σ_s.

Очевидно, эти различия, вызванные особенностями свойств растворов коллоидных смачивателей, могли быть выявлены при исследовании их поверхностной активности при разной длительности существования поверхности раздела раствор — воздух (τ), которая в условиях пылеулавливания может варьировать в широких пределах. Поэтому, в связи с возможностями обычных методов измерения, мы исследовали σ_d растворов методом счета капель при τ=2 сек. и σ_s— методом висячей капли ([5]) при τ=2 мин., что в наших случаях всегда соответствовало достижению адсорбционного равновесия.

Из рис. 1 видно, что в растворах ДБ и аэрозоля ОТ кинетика установления адсорбционного равновесия проявляется относительно быстро и обе изотермы — динамического и статического поверхностного натяжения $\sigma_d(C)$ и $\sigma_s(C)$, быстро сближаясь с увеличением концентрации, практически совпадают при некотором ее значении. Для ДБ это значение соответствует 0,08—0,1%, для аэрозоля ОТ 0,22—0,25%, что согласуется с известной из литературы ([6]) величиной критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Известно, что в этой точке и при более высоких концентрациях

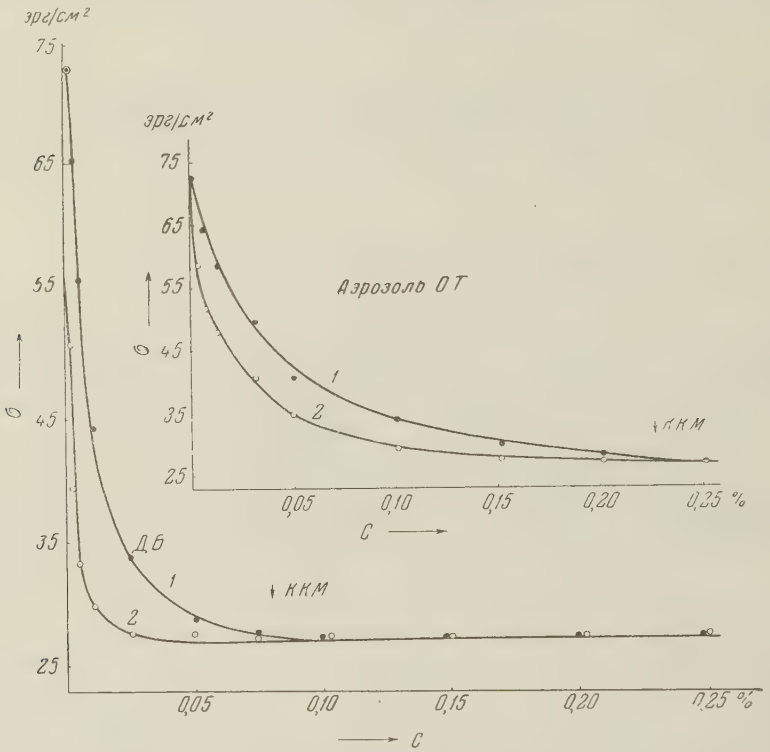


Рис. 1. Изотермы динамического (σ_d) и статического (σ_s) поверхностного натяжения растворов смачивателей ДБ и аэрозоля ОТ. *1* — σ_d при $\tau = 2$ сек., *2* — σ_s при τ=мин.

образование равновесного (насыщенного) адсорбционного слоя достигается практически за очень короткое время, заведомо гораздо меньшее, чем десятые доли секунды ([7]). Таким образом, определение ККМ путем совместных измерений σ_d и σ_s по концентрации, при которой они практически совпадают можно рассматривать как новый метод оценки этой величины.

Иная закономерность в ходе изотерм обнаруживается у смачивателя ОП-10 (рис. 2). В этом случае различие между σ_d и σ_s велико и, что особенно существенно, не исчезает даже в растворах более высоких концентраций (до 4%), на два порядка превышающих концентрацию, при которой достигается постоянное значение $\sigma_s \sim 30$ эрг/см². Именно это указывает на малую скорость формирования адсорбционных слоев в растворах такого рода поверхностно-активных веществ, вследствие чего при малых временах существования поверхности раздела раствор — воздух достаточно низкие значения σ_d не достигаются ни при каких концентрациях. Причина этого заключается в том, что указанные смачиватели представляют собой, в отличие от смачивателей ДБ и аэрозоля ОТ, молекулярную смесь компонентов различного молекулярного веса (с углеводородными цепями разной длины и строения), вследствие чего мицеллообразование в их растворах

происходит постепенно, в широкой области концентраций ([8]). Это и определяет замедленную кинетику формирования их адсорбционных слоев и малую эффективность их пылеулавливающего действия.

В растворах же смачивателей, у которых мицеллообразование происходит в определенной точке схождения изотерм σ_d (C) и σ_s (C), соответствующей ККМ, когда $\sigma_d - \sigma_s \approx 0$, эффективность столкновения частиц пыли с каплями раствора в кинетических условиях будет наибольшей.

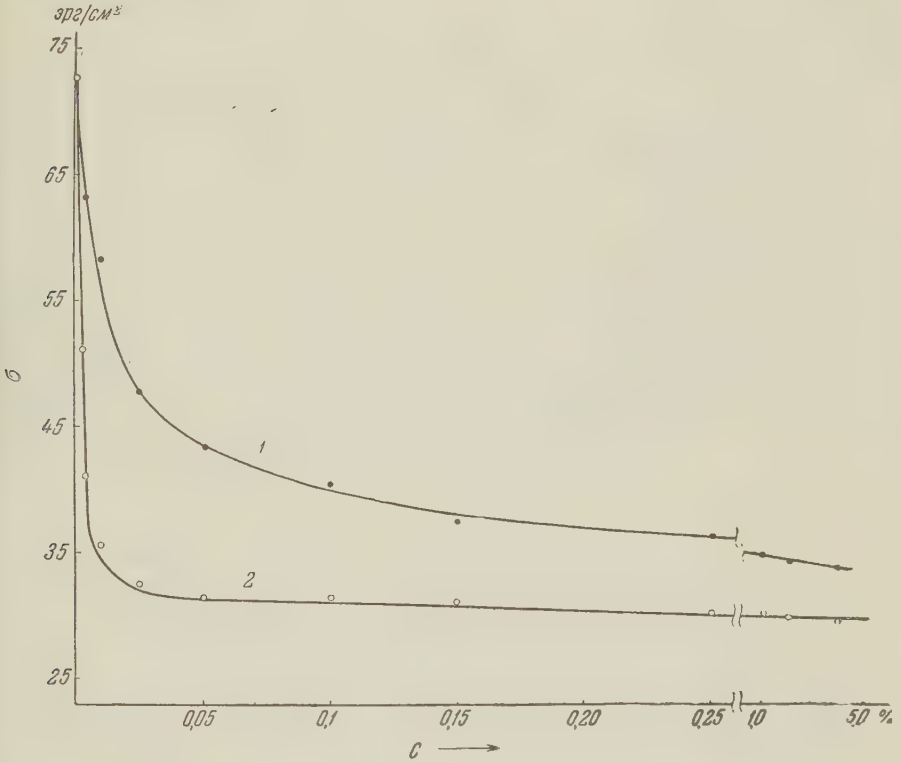


Рис. 2. Изотермы динамического (σ_d) и статического (σ_s) поверхностного натяжения растворов смачивателя ОП-10. *1* — σ_d при $\tau = 2$ сек.; *2* — σ_s при $\tau = 2$ мин.

Зависимость сравнительной эффективности действия добавок поверхностно-активных веществ ([1]) по отношению к воде (E) от разности $\sigma_d - \sigma_s$ дана на рис 3, из которого видно, что наибольшей эффективностью действительно обладают смачиватели ДБ и аэрозоль ОТ. Зависимость E от $\sigma_d - \sigma_s$ имеет смысл лишь при практически одинаковых и достаточно низких σ_s. В общем виде можно было предполагать, что зависимость E от σ_d или от $\sigma_0 - \sigma_d$ должна характеризоваться для разных поверхностно-активных веществ одной универсальной кривой. Однако это не имеет места, так как пылеулавливающее действие определяется, кроме того, специфической природой поверхности пылинок, проявляющейся при взаимодействии с каплями раствора. Действительно, нами было показано ([4]), что при использовании в качестве добавок к воде таких поверхностно-активных веществ, полярные группы которых могут химически фиксироваться на твердой поверхности, пылеулавливающая способность воды не повышается $(E > 1)$, а, наоборот, понижается $(E - 1 < 0$, см. кривую *6*).

Это, очевидно, можно объяснить гидрофобизацией пылинок (кварца в случае аминов, апатита в случае жирных кислот) вследствие двухмерной

миграции поверхностно-активных молекул с поверхности капли раствора по твердой пылинке.

Этот эффект не наблюдается и пылеулавливающая способность нормально повышается как на пылях, не способных к хемоадсорбционной гидрофобизации, так и на любой пыли при повышенных концентрациях любых поверхностно-активных веществ с достаточно низкой величиной $\sigma_д$—такие вод-

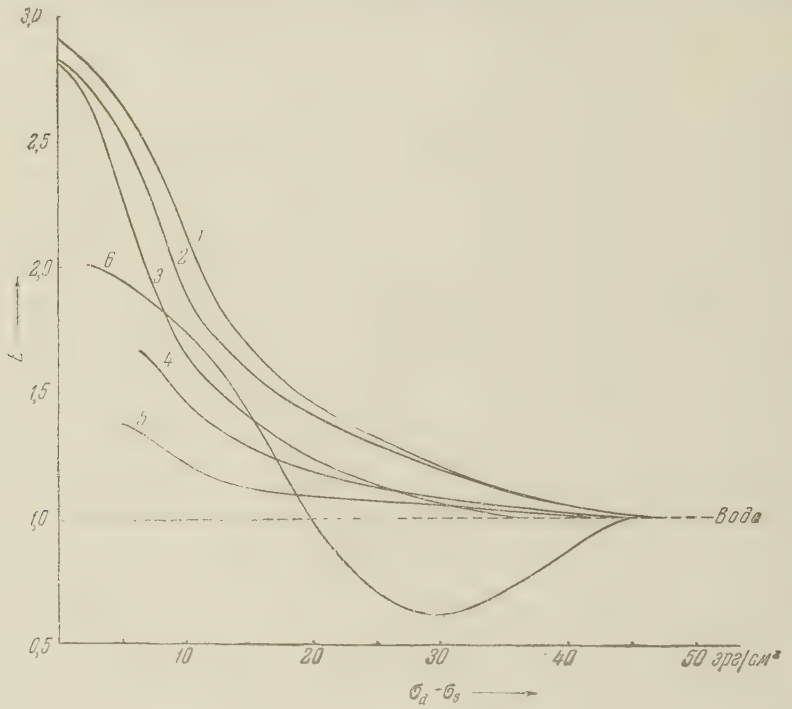


Рис. 3. Зависимость эффективности действия смачивателей на кварцевой пыли (E) от $\Delta\sigma=\sigma_д-\sigma_в$. *1* — смачиватель ДБ, *2* — аэрозоль ОТ, *3* — рафинированный алкиларилсульфонат, *4*—смачиватель ОП-10, *5*—сульфонол, *6* — додециламинацетат

ные растворы смачивают любые гидрофобные поверхности, что и объясняет переход кривой *6* в область смачивания.

Авторы выражают глубокую благодарность акад. П. А. Ребиндеру за внимание к работе и ценные советы.

Отдел дисперсных систем
Института физической химии
Академии наук СССР

Поступило
4 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Б. Таубман, С. А. Никитина, ДАН, **110**, № 4 (1956). [2] C. C. Addison, J. Chem. Soc., 1944, 477. [3] А. Шварц, Д. Перри, Поверхностно-активные вещества, ИЛ, 1953. [4] А. Б. Таубман, С. А. Никитина, ДАН, **110**, № 5 (1956). [5] М. М. Кусаков, Н. М. Лубман, А. Ю. Кошевник, Тр. Инст. нефти АН СССР, **2**, 53 (1952). [6] A. P. Brady, D. I. Salley, J. Am. Chem. Soc., **70**, 914 (1948). [7] N. K. Adam, H. L. Shute, Trans. Farad. Soc., **34**, 758 (1938); G. C. Nutting, F. A. Long, N. B. Harkins, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1496 (1940); **63**, 84 (1941). [8] L. M. Kushner, W. D. Hubbard, J. Phys. Chem., **58**, № 12, 1163 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

И. В. РОЖКОВ

О ЗАВИСИМОСТИ ОКИСЛЯЕМОСТИ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ ОТ ИХ СТРОЕНИЯ

(Представлено академиком Н. Н. Семеновым 27 IV 1957)

Н. Н. Семенов ([1,11]), исходя из общих положений цепной теории, пришел к выводу, что скорость окисления углеводородов должна определяться прочностью наиболее слабой связи C — H в его молекуле. В настоящей статье нами делается попытка рассмотреть имеющиеся в литературе ([2, 4, 5]) и наши ([6]) (см. также рис. 1) данные по окисляемости в жидкой фазе углеводородов с 7—10 углеродными атомами и сопоставить их с данными ([3,11]) по прочности C — H-связей в этих углеводородах (табл. 1).

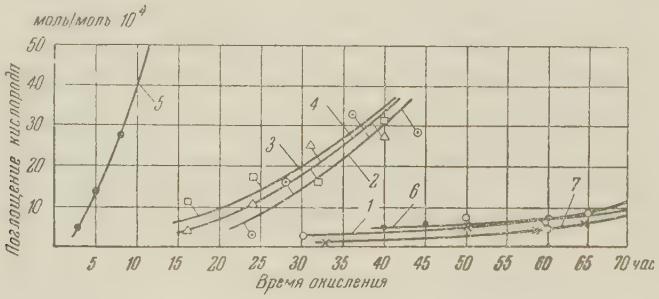


Рис. 1. Окисление парафиновых углеводородов и толуола (t_0= 100°; p_0 = 1 ата). Поглощение кислорода по оси ординат: поглощение кислорода, моль/моль · 10^4. *1*—*н*-гептан, *2*—*н*-октан, *3* — *н*-нонан, *4* — *н*-декан, *5* — 2,6-диметилгептан, *6* — 2,2,4-триметилпентан, *7* — толуол

По взглядам представителей школы Хиншельвуда ([7]), при низкотемпературном окислении парафиновых углеводородов молекулярный кислород атакует в первую очередь средние группы цепи, что свидетельствует о том, что наиболее слабые C — H-связи находятся в середине углеводородной молекулы; к аналогичному выводу приводит и анализ уравнений В. В. Воеводского ([3]).

Строение гидроперекисей 2-метилгексана, 2,2,4-триметилпентана и 2,7-диметилоктана показывает, что экспериментальные данные ([2]) и имеющиеся теоретические представления ([3,7]) о месте нахождения в молекулах этих углеводородов наиболее слабых C — H-связей совпадают. В отношении *н*-гептана такого совпадения нет; вопреки распространенным в литературе мнениям, окисление прямой парафиновой цепи начинается не с первого ([8]) и не со среднего ([9,10]), а со второго ([2]) углеродного атома цепи. Строение гидроперекисей нормальных октана, нонана и декана, к сожалению, пока неизвестно.

Энергии разрыва слабейших C — H-связей в нормальных парафиновых углеводородах с 7—10 углеродными атомами, рассчитанные по уравнениям

Таблица 1

Энергии разрыва слабейших С—Н-связей и окисляемость некоторых углеводородов в жидкой фазе

Наименование углеводорода	Местонахождение самой слабой С—Н-связи (звездочки) и направление первоначальной атаки кислорода по К. И. Иванову (стрелки)	Энергия разрыва слабейшей С—Н-связи, ккал/моль	Характеристика окисляемости углеводорода в жидкой фазе
Парафиновые углеводороды нормального строения			
н-Гептан	$CH_3—CH_2—CH_2—\overset{*}{C}H_2—CH_2—CH_2—CH_3$	86,64[1,2]	Окисляется одинаково с 2,2,4-триметилпентаном и толуолом ([2, 4, 6]) и значительно медленнее, чем нормальные октан, нонан и декан ([6])
н-Октан	$CH_3(CH_2)_2—\overset{*}{C}H_2—\overset{*}{C}H_2(CH_2)_3CH_3$	86,35[2]	Окисляется значительно более энергично, чем *н*-гептан, 2,2,4-триметилпентан и толуол, и почти одинаково с нормальными нонаном и деканом ([6])
н-Нонан	$CH_3(CH_2)_3\overset{*}{C}H_2—(CH_2)_3CH_3$	86,08[2]	Окисляется значительно более энергично, чем *н*-гептан, и почти одинаково с *н*-октаном и *н*-деканом ([6])
н-Декан	$CH_3(CH_2)_3\overset{*}{C}H_2\overset{*}{C}H_2—(CH_2)_3CH_3$	85,92[2]	Окисляется значительно более энергично, чем *н*-гептан, и почти одинаково с *н*-октаном и *н*-нонаном ([6])
Парафиновые углеводороды изо-строения			
2-Метилгексан	$CH_3—\overset{*}{C}H(CH_2)_3CH_3$	85,95[2]	Окисляется значительно легче, чем *н*-гептан и 2,2,4-триметилпентан ([4])
2,2,4-Триметилпентан	$CH_3—C(CH_3)_2—\overset{*}{C}H—CH_2$	84,54[2]	Окисляется одинаково с *н*-гептаном и толуолом ([2, 4, 6])
2,6-Диметилгептан	$CH_3—\overset{*}{C}H(CH_2)_3\overset{*}{C}H—CH_3$	84,16[2]	Окисляется значительно более энергично, чем *н*-нонан ([6])
2,7-Диметилоктан	$CH_3—\overset{*}{C}H(CH_2)_4\overset{*}{C}H—CH_3$	84,06[2]	Окисляется более энергично, чем *н*-декан ([5])
Ароматические углеводороды			
Бензол		99[3]	Практически не окисляется в жидкой фазе ([2, 5])
Толуол	$H_2\overset{*}{C}—H$	77,5[3]	Окисляется одинаково с *н*-гептаном и 2,2,4-триметилпентаном ([2, 4, 6])

Примечания. 1. Дана энергия разрыва С — Н-связи, отмеченной звездочкой; энергия разрыва С — Н-связи в месте присоединения перекисной группы равна 88,9 ккал/моль. 2. Рассчитано по уравнениям В. В. Воеводского ([3]). 3. Экспериментальные данные ([11]).

В. В. Воеводского ([3]), очень близки. Однако если *н*-октан, *н*-нонан и *н*-декан (см. рис. 1) действительно окисляются в жидкой фазе почти одинаково, то *н*-гептан отличается своей высокой устойчивостью против окисления.

Изопарафиновые углеводороды, не имеющие четвертичного атома углерода, характеризуются наличием более слабых С — Н-связей в молекулах, чем соответствующие нормальные парафиновые углеводороды; они и окисляются в жидкой фазе значительно легче последних (ср. 2-метилгептан и *н*-гептан, 2,6-диметилгептан и *н*-нонан, 2,7-диметилоктан и *н*-декан).

Однако очень высокая устойчивость против окисления в жидкой фазе парафиновых углеводородов, имеющих четвертичный атом углерода (триметилпентаны) ([4,6]), находится в полном несоответствии с характеристиками прочности С — Н-связей в этих углеводородах, рассчитанными по уравнениям В. В. Воеводского ([3]); этими уравнениями не учитывается «экранизирующее» влияние четвертичного углеродного атома в изопарафиновых углеводородах.

В толуоле и бензоле, как указывалось, значение энергии разрыва самой слабой С — Н-связи определено экспериментально ([11]); для толуола оно значительно ниже предполагаемых значений энергий разрыва самых слабых С — Н-связей в любых парафиновых углеводородах. На основании этого казалось бы, что толуол должен окисляться значительно легче исследованных парафиновых углеводородов. Однако экспериментальные даные ([2,6]) (см. рис. 1) показывают, что толуол не только не окисляется более энергично, чем парафиновые углеводороды, но значительно более устойчив против окисления в жидкой фазе, чем *н*-октан, *н*-нонан и *н*-декан и приблизительно равноценен в этом отношении самым стабильным из исследованных парафиновых углеводородов — *н*-гептану и 2,2,4-триметилпентану.

Для бензола, наоборот, высокое значение энергий разрыва С — Н-связей соответствует исключительно высокой устойчивости против окисления в жидкой фазе.

Таким образом, мы приходим к выводу о том, что имеющиеся в настоящее время экспериментальные материалы не позволяют отметить закономерности между значениями энергий разрыва наиболее слабых С — Н-связей в молекулах углеводородов и их окисляемостью в жидкой фазе.

Поступило
9 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Н. Н. Семенов, Проблемы окисления углеводородов, Изд. АН СССР, 1954, стр. 13. [2] К. И. Иванов, Промежуточные продукты и промежуточные реакции автокисления углеводородов, М., 1949. [3] В. В. Воеводский, ДАН, 79, № 3, 455 (1951). К. И. Иванов, В. П. Жаховская, В. К. Савинова, Реф. докл. на Всесоюзн. совещ. по окислению углеводородов, Изд. АН СССР, 1951, стр. 15, 17. [5] Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн, Окисляемость минеральных масел, М., 1955. [6] И. В. Рожнов, Е. Н. Корнилова Химия и технол. топлив, № 12 (1956). [7] С. Cullis, C. Hinshelwood, M. Mulcohy, Proc. Roy. Soc., London, A196, 160 (1949). [8] J. Pope, F. Dykstra, G. Edgar, J. Am. Chem. Soc., 51, 1875, 2203, 2213 (1929). [9] A. Grün, Ber., 53, 955 (1950). [10] M. Mulcohy, Trans. Farad. Soc., 45, 537 (1949). [11] Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд. АН СССР, 1954.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. СЕЙФЕР

АНОДНАЯ ПОЛЯРИЗУЕМОСТЬ В НЕЙТРАЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ СПЛАВОВ Al СО ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 23 V 1957)

Было высказано предположение (1), что разблагораживание электродных потенциалов Al — Ca-сплавов в морской воде связано с разрушением продуктами коррозии интерметаллида Al_4Ca окисной пленки на поверхности сплава. Вместе с тем, необходимо считаться и с тем фактом, что в морской воде, содержащей определенное количество сульфат-ионов, должен протекать также процесс создания пленки из малорастворимых сульфатов Ca на поверхности алюмокальциевых сплавов.

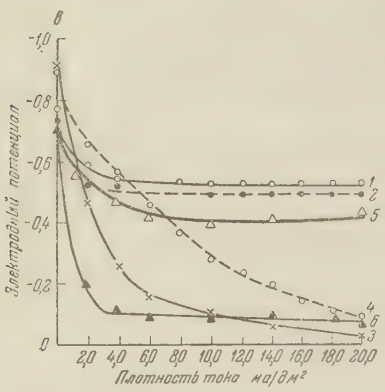


Рис. 1. Анодная поляризуемость Al—Ca-сплавов. *1*—Al + 3,93% Ca в 0,5*N* растворе NaCl, *2* — Al + 12,26% Ca в 0,5*N* растворе NaCl, *3* — Al + 3,93% Ca в 0,5*N* растворе Na_2SO_4, *4* — Al + +12,26% Ca в 0,5*N* растворе Na_2SO_4, *5* — Al технически чистый в 0,5*N* растворе NaCl, *6*—Al технически чистый в 0,5*N* растворе Na_2SO_4

Поэтому представлялось интересным изучить анодную поляризуемость сплавов Al с Ca, Sr и Ba не только в морской воде, но и в ее «предельных моделях» — растворах сульфата и хлорида Na, так как характер анодной поляризации в указанных электролитах мог дать указание о характере процессов образования или разрушения защитных пленок на поверхности электрода. Следует отметить, что сплавы Al с Ca, Sr и Ba обладают аналогичной структурой с интерметаллидом типа $Al_4Э$ в качестве компонента эвтектики ([2-4]).

Путем растворения в расплавленном алюминии высокой чистоты соответствующих чистых металлов под слоем карналлитного флюса были приготовлены сплавы Al и Ca, Sr и Ba. Состав сплавов в весовых процентах показан в табл. 1. В готовых слитках содержание Fe не превышало 0,03%.

Анодная поляризуемость этих сплавов изучалась в каспийской морской воде и 0,5*N* растворах NaCl и Na_2SO_4 при плотностях поляризующего тока до 20 ма/дм². Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1—3.

Как видно из графиков и таблицы, характер анодной поляризуемости описываемых сплавов определяется как природой электролита, так и природой добавленного щелочно-земельного элемента.

В 0,5*N* растворе NaCl доминирующим процессом будет растворение оксидной пленки на поверхности сплава. Причем разрушимость пленки, фиксируемая как разблагораживание электродного потенциала, расте

с изменением природы добавленного щелочно-земельного элемента по ряду Ca — Sr — Ba и с увеличением количества добавленного в сплав металла подгруппы Ca. С изменением второй константы диссоциации гидроокисей от 0,03 у $Ca(OH)_2$ до 0,23 у $Ba(OH)_2$ [5] и с увеличением общего количества образовавшихся гидроокисей (за счет взаимодействия с водой интерметаллидов $Al_4Э$), пропорционального увеличению количества добавленного в сплав щелочноземельного элемента, растет количество ионов гидроксила в приэлектродном пространстве анодно-поляризуемого сплава. Наличие в прианодном пространстве ионов гидроксила служит основным фактором растворения оксидной пленки на поверхности сплава.

Таблица 1

Электродные потенциалы сплавов Al с Ca, Sr и Ba в каспийской морской воде при различных плотностях анодного поляризующего тока (относительно н. в. э. в вольтах)

Состав сплава	Плотность тока на аноде (ма/дм²)		
	0	10	20
Al технически чистый	—0,58	—0,45	—0,42
Al+3,93% Ca	—0,59	—0,47	—0,44
Al+6,85% Ca	—0,49	—0,45	—0,43
Al+12,26% Ca	—0,62	—0,48	—0,45
Al+1,06% Sr	—0,58	—0,45	—0,43
Al+4,69% Sr	—0,65	—0,47	—0,45
Al+7,25% Sr	—0,64	—0,55	—0,52
Al+1,94% Ba	—0,67	—0,66	—0,66

Примечание. Температура электролита 20°. Поверхность электрода зачищалась на воздухе до опускания в электролит.

В 0,5 N растворе Na_2SO_4 при отсутствии активирующего воздействия хлориона на защитную пленку протекает процесс создания на поверхности сплава дополнительной защитной пленки из малорастворимых сульфатов элементов подгруппы Ca. Так как растворимость сульфатов уменьшается по ряду Ca—Sr — Ba, то и сплавы с Ba поляризуются более значительно, чем со Sr и Ca. Увеличение количества добавленного в сплав щелочно-земельного элемента вызывает рост анодной поляризуемости за счет увеличения общего количества образующихся сульфатов. Это хорошо видно на графиках рис. 2 и 3.

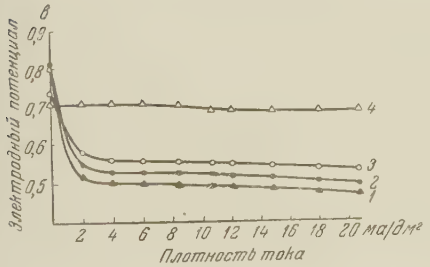


Рис. 2

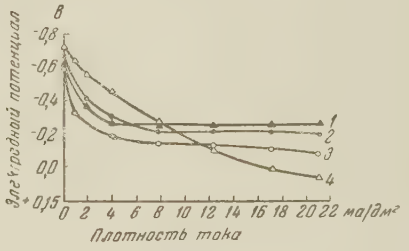


Рис. 3

Рис. 2. Анодная поляризуемость сплавов Al—Sr и Al—Ba в 0,5N растворе NaCl. *1* — Al + 1,06% Sr, *2* — Al + 4,69% Sr, *3* — Al + 7,25% Sr, *4* — Al + 94% Ba

Рис. 3. Анодная поляризуемость сплавов Al — Sr и Al — Ba в 0,5N растворе Na_2SO_4. *1* — Al + 1,06% Sr, *2* — Al + 4,69% Sr, *3* — Al + 1,94% Ba

В каспийской морской воде общий ход кривых анодной поляризации подобен ходу кривых в 0,5N растворе NaCl, но значение электродных потенциалов значительно положительнее за счет образования на поверхности электрода некоторого количества малорастворимых сульфатов.

Таким образом, при анодном растворении сплавов алюминия с элементами подгруппы Ca в морской воде параллельно протекают два процесса: разрушение оксидной пленки под воздействием ионов гидроксила и образование новой, сульфатной пленки. Однако понятно, что значительно меньшая

прочность сульфатной пленки по сравнению с оксидной и определяет аналогию характера поляризуемости сплавов в морской воде с поляризуемостью в растворе NaCl.

Поступило
12 XII 1956

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] И. Н. Францевич, З. П. Камзолова, Докл. АН УССР, № 1, 82 (1955). [2] H. Nowotny, H. Wesenberg, Zs. Metallkunde, **31**, 363 (1939). [3] H. Nowotny, A. Mohryheim, E. Wormnes, Zs. Metallkunde, **32**, 39 (1940). [4] E. Alberty, R. R. Andress, Zs. Metallkunde, **27**, 126 (1935). [5] Б. В. Некрасов, Курс общей химии, изд. 9, 1952, стр. 642.

СХЕМА

стратиграфического подразделения четвертичных отложений Приенисейского района Западной Сибири (бассейн среднего течения р. Енисея)

Система. Период	Отдел. Эпоха	Ярус. Век	Горизонт. Время	Приенисейский район Западно-Сибирской низменности (Бассейн среднего течения р. Енисея)	Западные отроги Средне-Сибирского плоскогорья (Енисей нижнетунгусско-бахтинское междуречье)	Фазы растительности	Фауна млекопитающих. Археологические находки	Стратиграфическая схема В. Н. Сакса 1953 г.		
								возраст	индекс	бассейн Енисея, Усть-Порт
Четвертичная (Антропогеновая)	Голоцен Q_4			Осадки пойменных террас. Водораздельные торфяники	Курумники, кары и снежники	Темнохвойная тайга с двумя максимумами ели	Неолитические орудия	Современная эпоха	Q_{IV}	10—25 м пойменная терраса. Торфяники с 3 макс. ели в г. Игарке
	Плейстоцен Q_{1-3}	верхний	Позднеледниковый Q_2^{3K-sr}	Начало формирования водораздельных торфяников. Осадки I надпойменных террас: р. Енисея; р. Н. Тунгуски	Горнодолинное оледенение Сартанской стадии	Спорово-пыльцевые спектры лесотундрового и тундрового типа с содержанием пыльцы древесных от 8 до 65%	Мамонтовый комплекс фауны: Elephas primigenius Blum., Rangifer tarandus L. Ovibos sp. и т. д.	Сартанский век	$Q_{III_3}^{sr}$	—
				Осадки II надпойменных террас: р. Енисея; р. Н. Тунгуски				Каргинский век	$Q_{III_2}^{k}$	25—40-метровая каргинская терраса
			Зырянский Q_2^{3z}	Перигляциальные осадки с пресноводной фауной (р. Н. Баиха)	Флювиогляциально-гляциальные отложения. В низовьях Енисея находки инситной фауны: Astarte sp. indet., Mya sp. indet., Saxicava arctica L.	Спорово-пыльцевые спектры тундрового типа с преобладанием злаков, полыней разнотравья и т. д.		Зырянское оледенение	$Q_{III_2}^{z}$	Морены на р. С. Дудинке. Маргиальные озы у Караула. Флювиогляциальные отложения на отметках 140—200 м
			Казанцевский Q_2^{3kz}	Морские и эстуарные отложения с бореальной фауной: Balanus hameri Asc., Cyprina islandica, Cyrtodaria jenisseae Sachs. (р. Кокая, Плахино). В долине Енисея аллювии III надпойменной террасы	80—100 м терраса Н. Тунгуски, перекрытая зырянской мореной	Спорово-пыльцевые спектры таежного типа		Казанцевское время	$Q_{III_1}^{k}$	Пески с Macoma baltica L. Пески с Cyprina islandica L., Zirphae crispata
		средний	Тазовско-санчуговский Q_2^{2t+s}	Прибрежно-морские отложения с Margarites helicinum Ph., Macoma baltica L., Saxicava arctica L. (р. Туруханск, р. Енисей). В долине Енисея аллювии IV надпойменной террасы. Гляциально-морские отложения: с высокоарктической глубоководной фауной: Portlandia lenticula Möll., Astarte crenata Gr., Arca glacialis Gr. (Енисейская депрессия, низовья Енисея); с обедненной и эвригалинной фауной: Portlandia arctica Gr., Macoma baltica L., Saxicava arctica L., (у края плоскогорья)	Флювиогляциальные террасы правобережных притоков Енисея. Субаэральная тазовская морена	Спорово-пыльцевые спектры лесотундрового типа с преобладанием кустарниковой березы до 55% и трав	Примитивная форма Elephas primigenius Blum., переходная к Elephas trogontherii Pohl.	Санчуговский век	$Q_{III_1}^{s}$	Морские отложения с высокоарктической фауной: Portlandia lenticula Möll. Arca glacialis Gr., Astarte crenata Gr., Nearia arctica Sars.
			Мессовско-самбургский Q_2^{2m+sb}	Морские отложения с бореальной фауной: Balanus hameri Asc., Astarte montequi Dill, Macoma calcarea Chemn. и др. (Самбургская скважина низовья Енисея, р. Туруханск). В долине Енисея аллювиальноозерные осадки	Гляциально-озерные и флювиогляциальные отложения	Спорово-пыльцевые спектры лесотундрового типа с преобладанием Betula nana, ольхи и трав. Много переотложенных третичных и мезозойских форм		Мессовское время	$Q_{III_1}^{m}$	Аллювиальные пески с остатками древесины
			Самаровский Q_2^{2sm}	Гляциальные и флювиогляциальные отложения	Нерасчлененная моренная толща максимального оледенения	В экстрагляциальной области преобладание арктической семенной флоры		Максимальное оледенение	Q_{II}	Моренные суглинки и пески
			Туруханский Q_2^{1tr}	Аллювиальные, озерные и прибрежно-морские (?) отложения с обломками Balanus ? sp. indet., Saxicava arctica L. (Бахтинский яр)	Аллювиальные и озерно-аллювиальные отложения	?	Elephas trogontherii Pohl., Bison priscus longicornis W. Grom., Equus cf. chasaricus W. Grom.	Раннечетвертичная эпоха	Q_{I-II}	Верхний доледниковый комплекс Советской Арктики. Морские осадки с высокоарктической фауной: Portlandia lenticula Möll. (басс. р. Хатанги). Морские осадки с бореально-лузитанскими формами: Cardium edule L., Littorina saxatilis Ol., Lacuna pallidula Da-Costa и т. д. (Тазовский п-в). Аллювиальные отложения и валунно-галечниковый горизонт (Усть-Порт)
		нижний, нерасчлененный		Озерные, лагунные и предположительно морские отложения. В верхней части разреза с мореноподобным прослоем (Фарковская скв.)		Постепенно обедняющиеся вверх по разрезу спорово-пыльцевые комплексы от таежного до тундрового типа	Elephas wüsti M. Pawl., Rhinoceros mercki Jaeg., Equus aff. sussenbornensis Wüsti			
	Эоплейстоцен Q_1			Преимущественно аллювиальные грубообломочные отложения		Предположительно темнохвойная тайга				Нижний доледниковый комплекс Советской Арктики. Аллювиальные осадки с реликтами третичной теплолюбивой флоры

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ГЕОЛОГИЯ

С. А. АРХИПОВ

К СТРАТИГРАФИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПРИЕНИСЕЙСКОЙ ЧАСТИ ЗАПАДНО-СИБИРСКОЙ НИЗМЕННОСТИ

(БАССЕЙН СРЕДНЕГО ТЕЧЕНИЯ р. ЕНИСЕЯ)

(Представлено академиком Н. М. Страховым 12 III 1957)

Стратиграфические подразделения, как и нижняя граница антропогена Западной Сибири, проводятся обычно по аналогии с Русской равниной по первому постплиоценовому ухудшению климата и последующему многократному чередованию ледниковий и межледниковий ([12]). Это понятно для Русской равнины, где межледниковые эпохи характеризуются богатством теплолюбивых широколиственных флор. В Западной Сибири применение палеоклиматического принципа встречает затруднения, так как в межморенных отложениях все флоры представлены комплексом видов умеренно прохладного или холодного климата при полном отсутствии липы, дуба, вяза, лещины и т. д. ([5, 7, 12]).

Кроме того, оледенения Западной Сибири развивались на фоне весьма энергичных дифференцированных глыбовых движений, на которые наложились эвстатические и изостатические колебания ([11]). Активному воздыманию Средне-Сибирского плоскогорья с амплитудой до 800—1000 м были противопоставлены значительные до 200—300 м прогибания в смежных районах Приенисейской и Таймырской депрессий. Тектонические движения, на фоне общего похолодания климата, способствовали оледенению гор. Они же вызывали обширные бореальные трансгрессии.

Предлагаемая стратиграфическая схема четвертичных отложений построена с учетом вышеизложенных особенностей антропогеновой истории применительно к Приенисейской части Западно-Сибирской низменности и в соответствии с предложениями В. И. Громова ([2], [3]), по стратиграфической номенклатуре четвертичного периода.

Эо- и нижнеплейстоценовые отложения приурочены к древним эрозионно-тектоническим депрессиям. Эоплейстоценовые осадки представлены 10—20-метровой толщей аллювиальных галечников и песков, содержащих большое количество продуктов разрушения трапповых пород Средне-Сибирского плоскогорья. Нижнеплейстоценовые породы в пределах Енисейской депрессии сложены предположительно морскими тонкоотмученными слоистыми глинами с известковистыми конкрециями, мощностью до 50—60 м. Вверх по разрезу они переходят в генетически связанную с ними 40—60-метровую пачку перемежающихся песков, суглинков и глин туруханского горизонта, из которых происходят обломки морской фауны, в том числе Balanus sp. indet., Saxicava arctica (L.) (определение С. Л. Троицкого).

По западным отрогам Средне-Сибирского плоскогорья описанные осадки замещаются 20—30-метровой толщей аллювиальных песков, галечников и глин. Они залегают здесь на отметках 180—200 м, а в области Енисейской депрессии опущены до минус 200—220 м. Таким образом, на границе и в первой половине антропогена устанавливаются крупные дифференцированные тектонические движения.

Эоплейстоценовые осадки, по-видимому, сопоставимы с нижним доледниковым комплексом, а нижнеплейстоценовые и туруханские — с раннечетвертичной морской трансгрессией, выделенной В. Н. Саксом в Советской Арктике ([10], [11]). На нижний плейстоцен приходится и весьма проблематичное древнее оледенение. Однако резких климатических колебаний в досамаровское время не устанавливается, о чем свидетельствует господство постепенно обедняющихся вверх по разрезу спорово-пыльцевых спектров от таежного до тундрового типа ([7],[12]) и теплолюбивых млекопитающих: Elephas wüsti M. Pawl., Rhinoceros mercki Jaeg., Equus aff. sussenbornensis Wüsti и др. (бассейн рр. Ангары и Вилюя) ([12]). Поэтому мореноподобные отложения в толще нижнего плейстоцена или вовсе неледникового происхождения или, быть может, отвечают самой первой стадии максимального оледенения.

К среднему плейстоцену относятся две стадии максимального оледенения и разделяющий их интерстадиал. Гляциальный комплекс самого крупного самаровского оледенения представлен 35—45-метровой толщей валунных суглинков, супесей, галечников и т. д., обладающих повсеместным в Приенисейской части Западной Сибири площадным распространением.

Мессовско-самбургские интростадиальные песчано-глинистые осадки, мощностью от 10—15 до 35—40 м, распространены в пределах эрозионно-тектонических депрессий и представлены аллювиально-озерными образованиями, фациально замещающимися к северу Западной Сибири морскими породами. Последние содержат, по С. Л. Троицкому, бореальную фауну: Balanus hameri Asc., Astarte montequi Dill., Macoma calcarea Chemn., Striata leach, Proplamussium groenlandicum (Sow.) f. major, Macoma baltica (L.) и др. (Самбургская скважина, бассейн р. Агапы). Континентальные отложения характеризуются (по Е. В. Кореневой) лесотундровой растительностью, представленной кустарниками и травами (до 69%) и спорами (до 21%). Древесные состоят из сосны, ольхи, ивы; береза представлена кустарниковой формой (Betula nana).

Тазовская стадия максимального оледенения развивалась синхронно санчуговской трансгрессии ([1]), являющейся продолжением во времени и дальнейшим расширением к югу мессовско-самбургского бассейна. Наступление моря было обусловлено в основном тектоническими прогибаниями Приенисейской части Западной Сибири ([1], [10], [11]). Гляциально-морские отложения представлены темно-серыми оскольчато-щебневатыми суглинками и глинами со значительным содержанием гравия, галек и валунов. Они содержат высоко-арктическую фауну: Portlandia lenticula Möll., Arca glacialis Gray, Astarte crenata Gray и т. д. (определения С. Л. Троицкого).

В сторону Средне-Сибирского плоскогорья наблюдается обеднение видового состава фауны и вытеснение ее космополитическим видом Saxicava arctica L. В том же направлении увеличивается количество обломочного материала и происходит фациальный переход к субаэральной морене.

Осадки регрессивной фазы санчуговского моря представлены песками с прослоями галечников, содержащих, по определению М. А. Лавровой и В.В. Вдовина, фауну: Margarites helicanus Phipps., Trophonopsis clathratum L., Astarte montequi Dillw., Macoma baltica Gray, Saxicava arctica L. В долине Енисея к этому времени относится формирование IV надпойменной террасы.

Верхнеплейстоценовый век начинается теплым казанцевским межледниковьем с развитием в пределах исследованного района, по спорово-пыльцевым данным Е. В. Кореневой, темнохвойной тайги. Морские песчаные казанцевские осадки содержат теплолюбивую фауну: Balanus hameri Asc., Cyrtoria jenisseae Sachs., Cyprina islandica L. и др. (С. Л. Троицкий) — и залегают с резким размывом на санчуговских породах. Последнее, по-видимому, указывает на проявление тектонических движений на границе верхнего и среднего плейстоцена и может быть на самостоятельный характер казанцевской трансгрессии.

Зырянское оледенение в бассейне р. Турухана и по Енисею (Ангутиха — Игарка) фиксируется по наличию свежего холмисто-грядового рельефа, сложенного 30—35-метровой толщей флювиогляциально-гляциальных песков, галечников и валунных супесей. Вместе с тем, в низовьях Енисея, в толще зырянских отложений in situ встречается фауна: Astarte (?) sp. indet., Mya? sp. indet., Saxicava arctica L. и т. д. — и местами наблюдаются совершенно постепенные переходы в морские казанцевские осадки. Поэтому неоднократные высказывания В. Н. Сакса ([8–11]) о существовании гляциально-морских образований этого времени заслуживают дальнейшего изучения.

В поздне-послеледниковое время в долине Енисея и его притоков формируются II и I надпойменные террасы. Осадки последних содержат спорово-пыльцевые спектры лесотундрового и тундрового типов с содержанием пыльцы древесных пород от 8 до 65%. Это было связано с сохранением льдов в горах, и в частности с сартанской стадией зырянского оледенения. Верхний плейстоцен характеризуется мамонтовым комплексом фауны: Elephas primigenius Blum., Rangifer tarandus, Ovibos sp. и т. д. (определение Э. А. Вангенгейм), а также палеонтологическими находками стоянки Афонтовой горы ([2]) применительно ко II и I надпойменным террасам Енисея.

К голоцену относятся осадки пойменных террас рек, торфяники водоразделов, курумники, кары и снежники в горах. Наблюдается значительное потепление климата, продвижение лесов к северу и вымирание мамонтовой фауны.

Поступило
11 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] С. А. Архипов, В. А. Зубаков, Ю. А. Лаврушин, ДАН, **112**, № 1 (1957). [2] В. И. Громов, Тр. Инст. геолог. наук АН СССР, в. 64 (1948). [3] В. И. Громов, Тез. докл. совещ. по разработке унифицированной стратиграфической шкалы третичных отложений Крымско-Кавказской области, 1955. [4] Г. Ф. Лунгерсгаузен, Сов. геол., сборн. 45 (1955). [5] Б. В. Мизеров, Тр. Томск. гос. унив., **124** (1953). [6] М. П. Нагорский, Вестн. УСГУ, № 3 (1941). [7] П. А. Никитин, Матер. по геол. Зап. Сибири, № 12 (1940). [8] В. Н. Сакс, Тр. ГГУ, в. 16 (1945). [9] В. Н. Сакс, Тр. Арктич. инст. **201** (1948). [10] В. Н. Сакс, Тр. НИИГА, XIV (1951). [11] В. Н. Сакс, Тр. НИИГА, 77 (1953). [12] Тез. докл. межведомств. совещ. по разработке унифицированных стратиграфических схем (секц. четвертичн. геол.), 1956.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ГЕОЛОГИЯ

З. А. ЖУРАВЛЕВА

О ВОЗРАСТЕ ПОДКРАСНОЦВЕТНОЙ СВИТЫ НИЖНЕГО КЕМБРИЯ рр. ОЛЕКМЫ И ЛЕНЫ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 23 IV 1957)

Изучение кембрийских отложений Восточной Сибири в последние годы ознаменовалось значительными успехами. Если еще недавно ленские известняки считались по преимуществу среднекембрийскими ([2,12,6]), то последние работы не только доказали нижнекембрийский возраст их большей части, но и обосновали выделение ленского яруса с его зональным расчленением ([10,11]). При этом было доказано в ряде мест трансгрессивное залегание верхоленских красноцветов на ленских известняках ([7–9]), что вообще поставило под сомнение существование в приленской полосе отложений среднего кембрия ([2]). Однако разрешение этого вопроса наталкивалось на палеонтологическую неохарактеризованность верхней части ленских известняков. Многие авторы отмечали постепенность перехода карбонатных отложений кембрия в красноцветы верхолена и на основании этого пачку немых доломитов и известняков выделили в подкрасноцветную или переходную свиту, которой и приписывался условно среднекембрийский возраст ([1,4,5,13]).

Интересные результаты, решающие этот вопрос, удалось получить в 1953 г. в бассейне р. Олекмы и в 1954 г. по р. Лене, где впервые была установлена подкрасноцветная свита. В нижнем течении р. Олекмы снизу вверх обнажаются:

1. Олекминская свита. Коричневые, обычно пятнистые, средне- и толстоплитчатые известняки с неровной поверхностью наслоения ..... 100 м

Многочисленные остатки: Bergeroniaspis ornatus Lerm., Solenopleurella bella Lerm., Bergeroniellus divergens Lerm., Kutorgina lenaica Lerm. (определения Н. В. Покровской).

2. Чарская свита. В основании свиты залегает брекчия, состоящая из обломков карбонатных пород, 20 м. Затем идет переслаивание светло-серых, тонкозернистых, крапчатых, сгустковых известняков, пятнистых доломитизированных известняков и светлых, пелитоморфных, иногда водорослевых доломитов ..... 160 м

В пятнистых известняках обнаружены: Namanoia namanensis Lerm., Namanoia sp., Bathynotus namanensis Lerm., Kutorgina pauciornata Lerm.

3. Подкрасноцветная свита. Переслаивание разнообразных известняков и доломитов, аналогичных описанным в чарской свите ..... 40—60 м

В нижней части этой свиты в коричневато-серых, неоднородных известняках, в 5 км ниже устья р. Чары и в устье р. Олекмы, удалось собрать Namanoia namanensis Lerm., Bathynotus namanensis Lerm. (определение

Н. В. Покровской). В средней части свиты, в светло-серых, неоднородных известняках на Лене Эветас были найдены Parapoliella sulcata N. Tschern., Parapoliella obrutchevi (Lerm.); против д. Харьялах — Parapoliella obrutchevi (Lerm.), Parapoliella sulcata N. Tchern., Pseudoeteraspis angarensis N. Tshern., Parapoliella sp., Pseudoeteraspis sp., а из наиболее высоких горизонтов того же обнажения Namanoia namanensis Lerm., Bathynotus namanensis Lerm., Kutorgina sp. (определения Л. Н. Репиной).

На подкрасноцветную свиту во всех этих разрезах, по данным якутских геологов, согласно налегают красноцветные отложения верхнего кембрия.

Указанные находки из подкрасноцветной свиты рр. Олекмы и Лены точно датируют ее возраст. Собранные здесь трилобиты характерны для зоны Pseudoeteraspis — Parapoliella — Namanoia кетеменского горизонта ([10]), благодаря ему не остается сомнения в нижнекембрийском возрасте подкрасноцветной свиты. При этом встреченные в ней органические остатки не дают оснований для разделения чарской и подкрасноцветной свит. Трудно их разделить и по литологическому составу. Обе свиты сложены переслаиванием серых, коричневых, сгустковых и пятнистых, реже афанитовых, тонкозернистых водорослевых известняков и светло-серых пелитоморфных доломитов. В силу близости состава свит границу между ними провести трудно. И. М. Архангельская и М. Н. Литвинов за нижнюю границу подкрасноцветной свиты условно принимали кровлю пачки коричневато-серых пятнистых известняков, в которых ими были найдены остатки Bergeroniellus divergens Lerm. Последующие геологи в чарской свите фауны не находили и проводили нижнюю границу подкрасноцветной свиты по пятнистым известнякам, которые, однако, развиты по всему разрезу обеих свит.

На северо-восточной окраине Патомского нагорья аналоги переходной свиты выделены в утесе Ходар ([8]), где наблюдается следующий разрез (снизу вверх):

1. Олекминская свита. Темно-серые и коричневато-серые, пятнистые, тонкозернистые известняки . . . . . 120—180 м

2. Чарская свита. Брекчия, состоящая из остроугольных обломков карбонатных пород, различной величины, сцементированных темно-серым известняком. Брекчия содержит прослои и линзы темно-серых, тонкозернистых известняков с неровной поверхностью . . . . . 150 м

В одной из линз в 20—25 м от подошвы верхнеленской свиты встречены остатки Namanoia sp. (определение Л. Н. Репиной).

Как видно из описанного разреза, здесь выходят не аналоги переходной свиты среднекембрийского возраста, как считали Ю. П. Ивенсен и С. А. Салун, в породы олекминской свиты и характерные для низов чарской свиты брекчии, имеющие здесь значительную мощность.

О характере контакта чарской и верхоленской свит в этом обнажении судить трудно из-за плохой обнаженности. В смежных разрезах по р. Чаре верхний кембрий залегает на различных горизонтах чарской свиты. На правом берегу р. Чары выше пос. Чекурдах верхнекембрийские отложения перекрывают переходную свиту А. А. Арсеньева и Е. А. Нечаевой. В обнажении, расположенном на правом берегу в 5 км выше р. Туркучан, верхнеленские породы ложатся на брекчию (мощность 100 м), аналогичную описанной в утесе Ходар. Из линзы известняков в верхней части брекчии собраны остатки Pseudoeteraspis sp. (определение Н. В. Покровской).

В 4 км ниже р. Туркучан красноцветы перекрывают более высокие горизонты чарской свиты — темно-серые, кристаллические, битуминозные известняки (100—150 м), залегающие выше брекчии. В этом обнажении наблюдается резкая смена темно-серых известняков чарской свиты красноцветными породами верхнего кембрия.

Приведенные факты позволяют прийти к выводу о несогласном налегании верхнекембрийских отложений на нижнекембрийские и, тем самым, подтвердить точку зрения ([3],[7–9]) о региональном перерыве в основании верхнего кембрия, залегающего в большинстве разрезов бассейна среднего течения р. Лены прямо на нижнекембрийских толщах.

Поступило
19 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Арсеньев, Е. А. Нечаева, Тр. горногеол. управл., в. 27 (1947). [2] А. А. Борисяк, Геологический очерк Сибири, 1923. [3] И. А. Грибова, С. П. Ситников, ДАН, 55, № 2 (1947). [4] Ф. Г. Гурари, Изв. АН СССР, серия геол., № 4 (1945). [5] Ф. Г. Гурари, Изв. АН СССР, сер. геол., № 4 (1947). [6] В. Г. Дитмар, Объяснительная записка к листу 0—49, Министерство геологии СССР. [7] Н. С. Зайцев, Н. В. Покровская, Очерки по геологии Сибири, в. 15 (1950). [8] Ю. П. Ивенсен, С. А. Салун, Очерки по геологии Сибири, в. 15 (1950). [9] В. П. Маслов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 3 (1952). [10] Н. В. Покровская, Вопросы геологии Азии, 1, 1954. [11] Н. П. Суворова, Вопросы геологии Азии, 1, 1954. [12] В. А. Обручев, Геология Сибири, Изд. АН СССР, 1, 1935. [13] И. М. Архангельская, В. П. Беринг, М. П. Литвинов, Отчет Олекминского отряда ИГН. Рукопись, Фонды ИГН АН СССР, 1940.

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ГЕОЛОГИЯ

Г. Я. КРЫМГОЛЬЦ и Н. Н. ТАЗИХИН

НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ К СТРАТИГРАФИИ ЮРСКИХ ОТЛОЖЕНИЙ ВИЛЮЙСКОЙ СИНЕКЛИЗЫ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 16 IV 1957)

В настоящее время накопился обильный и разносторонний материал о юрских отложениях, широко распространенных в восточной части Сибирской платформы, и в том числе в Вилюйской синеклизе. Установлен возраст отдельных их подразделений, уточнен генезис осадков и выявлена палеогеографическая обстановка юрского времени. Однако многие исследователи затрудняются объяснить присутствие верхнеааленских морских отложений в юго-западной части Вилюйской синеклизы, а именно на р. Вилюй выше пос. Сунтар ([1,2]). Наличие здесь последних основывалось на находке А. Г. Ржонсницким в 1913 г. аммонитов, определенных А. П. Павловым как Harpoceras (=Ludwigia) murchisonae Sow. Стратиграфическое положение этого вида сомнений не вызывало, но проверить правильность определения аммонитов долгое время не удавалось (они лишь недавно были обнаружены в музее Московского геологоразведочного института). Неоднократные попытки повторить находку аммонитов в обнажении, указанном А. Г. Ржонсницким, также не давали никаких результатов. Только летом 1956 г. Н. Н. Тазихину удалось встретить здесь конкрецию с аммонитами. Изучение тех и других форм, произведенное Г. Я. Крымгольц, позволило авторам уточнить вопрос о возрасте морских юрских отложений, развитых в Сунтарской излучине р. Вилюй.

Интересующее нас обнажение ([6]) расположено на правом берегу р. Вилюй ниже устья р. Илэгир, в 45—50 км выше пос. Сунтар, и тянется примерно на 2 км. Из дневников А. Г. Ржонсницкого видно, что аммониты были обнаружены им в верхней (по течению) трети обнажения, новые же сборы происходят из его нижней трети. При сопоставлении находок оказалось, что слои, включающие собранные Н. Н. Тазихиным формы, залегают на 10—11 м стратиграфически выше слоев, откуда произведены сборы А. Г. Ржонсницким.

Аммониты, доставленные Н. Н. Тазихиным, принадлежат к тоарскому роду Dactylioceras и в большинстве к виду D. gracile (Simps.), который уже ранее был описан из северо-восточной части синеклизы с р. Тюнг ([4]). Часть экземпляров, отличающихся меньшей объемлемостью оборотов, несколько меньшей сдавленностью их в спинно-брюшном направлении и, главное, преобладанием одиночных, неветвящихся ребер, должна быть выделена в новый вид. Его мы предлагаем назвать Dactylioceras suntarense Krimh.

Ознакомление с оригиналами А. Г. Ржонсницкого убеждает, что они не принадлежат к роду Ludwigia Bayle, отличаясь более узким сечением оборотов, менее обособленной вентральной стороной и менее резким изгибом ребер на боковых сторонах. Эти формы оказались близкими к аммонитам, описанным как Pseudolioceras Buckm. И. Монестье ([7]), допускавшим возможность выделения их в новый род. От Pseudolioceras Buckm. эти аммониты отличаются более узкими и многочисленными, сильнее изогнутыми ребрами, более низким килем и несколько большей изрезанностью перегородочной линии. Внешне они сходны и с представителями рода Leioceras Hyatt., имеющими немного более широкий пупок, более частые, сильнее изогнутые ребра,

а главное, лишенными перегородки в основании киля. Отсюда следует, что наши вилюйские и сходные французские, а также некоторые эльзасские ([8]) аммониты должны быть выделены в новый род.

Osperleioceras Krimholz gen. nov.

Тип рода — Pseudolioceras beauliziensis Monestier ([7]), p. 30, pl. I, fig. 1, pl. IV, fig. 28); верхний тоар юго-западной Франции. Раковина уплощенная с едва выпуклыми боковыми сторонами, которые равномерно переходят в узкую брюшную поверхность, снабженную низким килем. Полость киля в пределах воздушных камер отделяется перегородкой от полости раковины. Обороты высокие, значительно объемлющие, пупок довольно узкий, мелкий, имеет ступенчатое строение. Слабо серповидно изогнутые ребра сближаются или попарно соединяются в нижней части. Перегородочная линия состоит из значительно расчлененных элементов. Наружное седло глубоко раздвоенное, первая боковая лопасть не только заметно длиннее, но и шире сифональной лопасти.

Распространение: средний и верхний тоар Западной Европы и Восточной Сибири.

Вилюйские представители этого рода названы нами Osperleioceras viluiense Krimh.

Новые находки аммонитов и переопределение прежних сборов вносят некоторые изменения в имеющиеся представления о юрских отложениях Вилюйской синеклизы. Известно, что морские юрские осадки в синеклизе можно подразделить на три горизонта ([2–5]): нижний с Myophoria, Harpax и др., относящийся к среднему лейасу; средний, названный С. С. Кузнецовым ([5]) по обилию соответствующих форм белемнито-ледовыми слоями и определявшийся как верхний лейас, и верхний — верхнеааленский с Eumorphotis lenaensis (Lah.). Присутствие верхнеааленского горизонта на р. Вилюй определялось только по аммонитам, найденным А. Г. Ржонсницким, причем последние ассоциировались здесь с пластинчатожаберными белемнито-ледовых слоев. Некоторым авторам ([1]) это казалось странным и принуждало их повысить верхний возрастной предел белемнито-ледовых слоев на р. Вилюй до низов средней юры включительно.

Новые материалы позволяют считать установленным, что все известные находки аммонитов, сделанные в белемнито-ледовых слоях Вилюйской синеклизы, свидетельствуют об их тоарском возрасте. Отпадает основание для утверждения о наличии морских среднеюрских (в том числе верхнеааленских) отложений на р. Вилюй. Здесь, т. е. в юго-западной части Вилюйской синеклизы, разрез морских отложений заканчивается верхним лейасом, точнее тоаром. После этого море покинуло данный участок, регрессируя к северо-востоку, и только там сохранились более высокие горизонты морской юры в виде отложений с Eumorphotis lenaensis (Lah.).

Приведенные факты заставляют внести соответствующие коррективы в стратиграфическую схему юрских отложений восточной и южной частей Сибирской платформы, принятую Межведомственным совещанием по разработке унифицированных стратиграфических схем Сибири, состоявшимся в Ленинграде в начале 1956 г.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологический институт

Поступило
11 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. А. Арсеньев, В. А. Иванова, Вопросы геологии Азии, **1**, 1954, стр. 568. [2] В. А. Вахрамеев, Ю. М. Пущаровский, Вопросы геологии Азии, **1**, 1954, стр. 588. [3] Г. Я. Крымгольц, ДАН, **74**, № 2, 265 (1950). [4] Г. Я. Крымгольц, Г. Т. Петрова, В. Ф. Пчелинцев, Тр. Науч.-иссл. инст. геологии Арктики, **45** (1953). [5] С. С. Кузнецов, Матер. Ком. по изуч. Якутск. респ., **26** (1929). [6] А. Г. Ржонсницкий, Зап. Минер. общ., сер. 2, **51**, 57 (1923). [7] J. Monestier, Mém. Soc. Géol. France, **23**, 2 (1921). [8] I. Schirarden, Mitt. Landesanst. Elsass—Lothringen, **8**, 339 (1914).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

МИНЕРАЛОГИЯ

П. В. ЗАРИЦКИЙ

МИНЕРАЛЬНЫЕ НОВООБРАЗОВАНИЯ В КОНКРЕЦИЯХ УГЛЕНОСНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ЗАПАДНОЙ ЧАСТИ ДОНЕЦКОГО БАССЕЙНА

(Представлено академиком Н. М. Страховым 12 III 1957)

Среди конкреционных образований продуктивных отложений донецкого карбона значительно распространены конкреции септарии ([2-4]). Морфологически септарии в целом не отличаются от конкреций, не имеющих трещин сокращения и вторичных минералов. Впрочем, иногда только по внешнему виду их уже можно различить и опознать. Это касается тех конкреций-септарий, трещины сокращения которых не выклиниваются, как обычно, к периферии, а прорывают периферический слой тела конкреции и образуют на ее поверхности сложный рисунок, напоминающий поверхность панцыря черепахи.

Протяженность и мощность трещин сокращения зависит в общем от размеров конкреций. Находящиеся в септариях минеральные новообразования обычно нацело заполняют трещины сокращения, реже наблюдаются зияющие трещины, стенки которых покрыты кристаллами с хорошо развитыми гранями. В целом же морфология вторичных минералов зависит от порядка образования их и от формы пространства, в котором происходил их рост.

Трещины септарий рассматриваются как образовавшиеся при сжатии и растрескивании коллоидального вещества конкреций вследствие дегидратации. О коллоидальном состоянии исходного материала конкреций свидетельствует обычная для большинства их уплощенная форма, возникшая в результате вертикального сжатия при уплотнении окружающего осадка. Такой механизм образования трещин хорошо объясняет беспорядочность расположения их в конкрециях однородного состава и строения (первая разновидность септарий). В случае концентрически-зонального строения конкреций образуются радиальные и концентрические трещины сокращения (вторая разновидность септарий).

В качестве вторичных в конкрециях развиты следующие минералы.

К а л ь ц и т. Монокристаллические и зернистые выделения бесцветного, белого или бурovато-коричневого кальцита исключительно широко распространены в конкрециях-септариях любого состава. Чаще всего кальцит является главным, если не единственным, минеральным новообразованием.

А н к е р и т. Подобно кальциту анкерит может иметь белую, буровато-коричневую окраску или быть бесцветным. В отличие от кальцита анкерит всегда развит в виде кристаллических зерен различной крупности (до нескольких миллиметров) и ориентировки; монокристаллические выделения его не встречаются. Показатель преломления n_0=1,698—1,702.

Б а р и т. В качестве вторичного минерала барит впервые в Донецком бассейне был констатирован П. Н. Чирвинским ([19]) в образце из трещины сброса близ г. Александровска-Грушевского. Позднее появились описания барита из этого же местонахождения В. И. Лучицкого ([12]) и Л. Л. Иванова ([6]). Спустя некоторое время тяжелый шпат был обнаружен В. А. Зильбер-

минцем ([5]) в двух других пунктах. По данным В. А. Зильберминца, все три местонахождения барита располагаются в восточной части Донецкого бассейна и относятся к свите C_2^5. Е. К. Лазаренко ([9]) сообщает о находке гидротермального барита в Нагольном кряже.

Водянисто-прозрачные бесцветные, голубоватые и желтоватые крупные (до 10 мм) кристаллы и монокристаллические выделения барита обнаружены нами во многих случаях в трещинах септарий как в отложениях свиты C_2^5, так и в свитах C_2^3 и C_2^6 западной части Донецкого бассейна. При микроскопическом изучении в барите обнаружены однофазовые жидкие включения.

К а о л и н и т. Каолинит встречается в виде мягкого землистого белого или серовато-буроватого вещества с матовым блеском. В иммерсионных препаратах каолинит представлен в виде тонких псевдогексагональных чешуек с очень низким двупреломлением. Показатели преломления заключены в пределах 1,561—1,570. Микроскопическое определение подтверждается реакцией окрашивания с метиленовым голубым.

К в а р ц. Встречается в крупных зернах (до 0,25 мм), часто идиоморфных, а также в виде агрегатных скоплений зерен неправильной формы.

Х а л ц е д о н. Мелкие (до 0,02—0,04 мм) бесцветные сферолиты халцедона рассредоточены среди других вторичных минералов. Иногда халцедон в виде сплошной корки, состоящей из плотно прижатых друг к другу недоразвитых сферолитов, выстилает стенки полостей и трещин.

П и р и т. Сульфиды железа являются обычными новообразованиями в септариях. Пирит развит как в виде мелкозернистых агрегатов, так и в виде идиоморфных кристаллов.

Г а л е н и т. Первое упоминание о галените в «стяжениях глинистого сферосидерита» в Донецком бассейне приводится у Б. И. Чернышева ([18]). Позже галенит в конкрециях из угольных пластов отмечался Н. В. Логвиненко ([11]). Нами сульфид свинца был обнаружен в большом числе конкреций, но из одного и того же горизонта — кровли пласта угля h_7 в Сталино-Макеевском районе.

С ф а л е р и т. Сфалерит встречается чаще, чем галенит. Обнаружен он в конкрециях из различных стратиграфических горизонтов. В сфалерите наблюдаются очень мелкие жидкие (однофазовые) включения. Минерал изотропный. Показатель преломления, определенный в сплавах селена с серой, заключен в пределах $2{,}35 < N < 2{,}39$.

Появление в трещинах и полостях конкреций различных минералов связано со вторичными процессами, обусловленными притоком минерализованных растворов. Отложение минеральных новообразований иногда сопровождается перекристаллизацией стенок трещин. Перекристаллизация имеет место лишь тогда, когда притекающие растворы были близки по составу с телом конкреции. Под микроскопом хорошо виден постепенный переход тела конкреции ко вторичным минералам, сопровождающийся увеличением крупности кристаллических зерен и сменой буровато-коричневых зерен, возникших вследствие перекристаллизации стенок трещин,— белыми или бесцветными, выпавшими из раствора после того, как стенки трещин покрылись сплошным слоем окрашенных кристаллов. В противном случае, если трещины сокращения служили лишь удобным местом для выпадения минералов из растворов любого состава, отличного от состава конкреций, контакт вторичных минералов с телом конкреций резкий.

Если в первом случае минеральные новообразования возникали частично за счет приноса вещества извне, а частично за счет растворения и перекристаллизации конкрециеобразующих минералов, то во втором случае материал для образования вторичных минералов полностью привнесен извне, из вмещающего конкреции осадка.

Изучение взаимоотношения между вторичными минералами, находящимися в трещинах сокращения одной септарии, показывает разновременность образования некоторых из них. Во всех случаях сульфиды отлагались пер-

выми. Об этом свидетельствует идиоморфизм их и приуроченность наиболее распространенного из них, пирита, к стенкам трещин. Некоторым исключением является сфалерит, монокристаллические выделения которого встречаются в трещинках, секущих другие минералы.

Кварц, каолинит, халцедон отлагались раньше карбонатов и барита. В шлифах можно наблюдать разъедание кварцевых зерен и замещение их ромбоэдрическими кристаллами кальцита.

В случае присутствия в трещинах кальцита (или анкерита) и барита оба минерала встречаются обычно в виде монокристаллов с четким контактом, что указывает на одновременность их образования. Такое заключение согласуется с указанием Ф. В. Чухрова ([20]) относительно того, что наличие в растворе карбонатов является фактором, способствующим местной концентрации барита.

Наличие только однофазовых жидких включений в барите и сфалерите позволяет предположить осадочное холодноводное происхождение их и минералов, находящихся в парагенезисе с ними. В этом отношении мы присоединяемся к мнению Е. К. Лазаренко ([10]) и Е. П. Фурман ([17]) о холодноводном происхождении сульфидных, карбонатных и других вторичных минералов, доказанном ими для фосфоритовых конкреций Подолии, условия нахождения и парагенетические ассоциации которых близко напоминают таковые в изученных нами конкрециях Донецкого бассейна. Об осадочном диагенетическом происхождении галенита с несомненностью свидетельствует также приуроченность его к трещинам сокращения конкреций определенного стратиграфического горизонта — кровли угольного пласта h_7.

Многочисленные случаи находок бесспорно экзогенных сульфидов Pb и Zn, барита и других минералов приведены во многих работах ([1,7,14,16,20]). А. В. Македонов ([13]) в конкрециях воркутской свиты отмечает несколько более бедный набор вторичных минералов (кальцит, кварц, пирит, глинистые минералы, реже анкерит и доломит), чем это наблюдается в конкрециях донецкого карбона, и рассматривает их как позднедиагенетические образования. Вкрапленный характер осадочных руд Cu, Pb, Zn, тяготение их к трещинам и пористым породам, а Pb в некоторых случаях к конкрециям других веществ — все это, по Н. М. Страхову ([16]), говорит о том, что формы эти чисто диагенетические. До диагенеза Pb и Zn и другие элементы были диффузно рассеяны в осадке и локальных концентраций не образовывали. В ходе диагенеза происходит перераспределение веществ, переход их от равномерного рассеяния к концентрации в отдельных точках осадка. Здесь особенно важно подчеркнуть, что процесс перемещения веществ не заканчивается на ранних стадиях диагенеза, но продолжается и позже, в уже уплотненном осадке. Если в период раннего диагенеза осадка возникают конкреционные стяжения, то в более поздний его период в трещинах сокращения, образующихся вследствие дегидратации гелей конкреций, начинают выпадать диагенетические же минеральные новообразования. На диагенетический характер вторичных минералов указывает также факт выпадения их в виде крупных кристаллических зерен, часто монокристаллических выделений, образование которых происходит путем заполнения зияющих трещин и полостей, а не за счет замещения других минералов или участков породы, как это имеет место в стадию диагенеза породы (эпигенеза) ([15]).

Интересно отметить, что среди вторичных карбонатов совершенно отсутствуют сидерит и минералы изоморфного ряда сидерит—магнезит, широко развитые в качестве конкрециеобразующих. На отсутствие железистых карбонатов среди минеральных новообразований в конкрециях воркутской свиты указывает А. В. Македонов ([13]). В этой связи вызывает сомнение сообщение В. А. Зильберминца ([5]) о находке сидерита в трещинах известковых линз, а также мнение В. В. Копериной ([8]) относительно того, что образование сидерита не заканчивается на ранней стадии диагенеза, а продолжается и в осадках значительно уплотненных.

Различие в составе конкреций и вторичных минералов по трещинам весьма показательно, оно отражает различные условия образования тех и других, так же как морфологические особенности их выделений указывают на порядок и время образования. Первые образуются в стадию раннего диагенеза осадка, вторые же представляют собой образования позднедиагенетические.

Тот факт, что в качестве вторичных минералов отсутствуют железистые карбонаты, наряду с кальцитом или вместо него, свидетельствует о более позднем образовании последнего, когда железо теряет свою подвижность в силу меньшей растворимости $FeCO_3$ по сравнению с $CoCO_3$. Энергичное перемещение углекислого железа осуществляется лишь в ранний период диагенеза, при высокой концентрации CO_2 в иловых растворах. Позднедиагенетические минералы образуются после интенсивного разложения органического вещества в осадке. Однако генерация CO_2 и H_2S не заканчивается полностью в стадию раннего диагенеза, хотя продолжается позже в очень ослабленном виде. Наличие CO_2 и H_2S в иловых растворах доказывается присутствием среди минеральных новообразований карбонатов и сульфидов. Больше того, перемещение веществ не прекращается и в стадию «бытия» породы (стадию эпигенеза), хотя теперь оно осуществляется в меньших масштабах и благодаря литификации осадка и превращению его в породу приурочено к немногочисленным каналам (трещины, поры и т. п.). Примером таких эпигенетических выделений являются пирит и кальцит, развитые в трещинах, которые секут как тела конкреций и позднедиагенетические жилки в них, так и вмещающие конкреции породы.

Из аутигенных минералов, возникновение которых связано с процессами выветривания, можно отметить гидроокислы железа, мелантерит, гипс (на поверхности и по трещинам железистокарбонатных и сульфидных конкреций).

Харьковский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступило
11 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. Г. Бетехтин, Изв. АН СССР, сер. геол., № 2 (1954). [2] П. В. Зарицкий, Автореферат диссертации, Харьков, 1956. [3] П. В. Зарицкий, ДАН, **108**, № 2, (1956). [4] П. В. Зарицкий, Уч. зап. Геол. фак. ХГУ, **13** (1956). [5] В. А. Зильберминц, Геол. и мин. сборн.; Изв. АН СССР, 2 сер. (1929). [6] Л. Л. Иванов, Наук. зап. Катериносл. н.-д. кат. геол., 1926. [7] М. М. Константинов, Вопр. минер. осадочн. образ., Львов, кн. 1 (1954). [8] В. В. Коперина, Тр. Лаб. геол. угля, в. 4 (1956). [9] Е. К. Лазаренко, Минерал. сборн. Львовск. геол. общ., № 9 (1955). [10] Е. К. Лазаренко, Минерал. сборн. Львовск. геол. общ., № 1 (1947). [11] Н. В. Логвиненко, Литология и палеогеография продуктивной толщи донецкого карбона, Харьков, 1953. [12] В. И. Лучицкий, Изв. Варш. политехн. инст., в. 1 (1913). [13] А. В. Македонов, Автореферат диссертации, М., 1954. [14] Н. И. Николаев, Вестн. Союзгеоразв., № 12 (1932). [15] Л. Б. Рухин, Основы литологии, М., 1933. [16] Н. М. Страхов, Изв. АН СССР, сер. геол., № 5 (1953). [17] Е. П. Фурман, Минерал. сборн. Львовск. геол. общ., № 7 (1953). [18] Б. И. Чернышев, Тр. Главн. геол.-разв. упр., в. 72 (1931). [19] П. Н. Чирвинский, Ежегодн. по геол. и минерал. России, **14** (1912). [20] Ф. В. Чухров, Изв. АН СССР сер. геол., № 3 (1937).

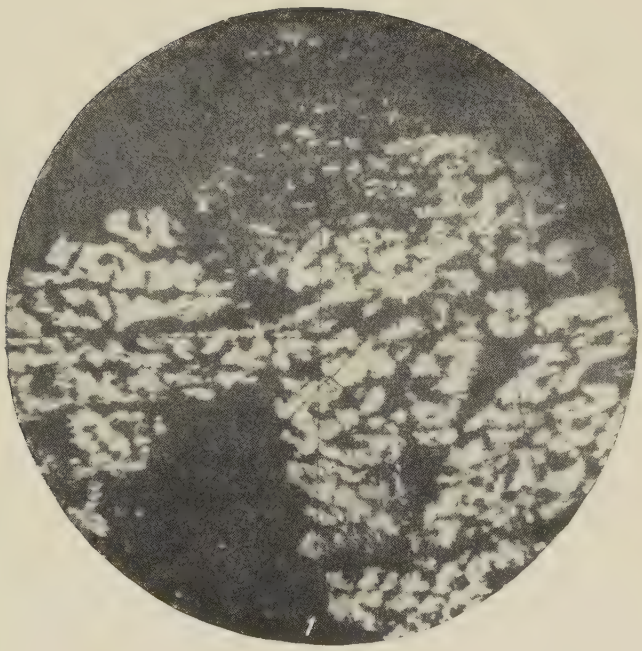


Рис. 1. Структура эвкриптита. Николи скрещенные

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

МИНЕРАЛОГИЯ

А. Ф. СОСЕДКО и В. В. ГОРДИЕНКО

ЭВКРИПТИТ ИЗ ПЕГМАТИТА СЕВЕРНОЙ ЧАСТИ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

(Представлено академиком Д. И. Щербаковым 4 IV 1957)

При изучении минералогии одной из жил пегматитового поля в районе г. Лешей в северной части Кольского полуострова было установлено, что сподумен местами переходит в плотное вещество, напоминающее по внешнему виду и по блеску халцедон. Были прослежены все стадии перехода от заполнений микроскопически малых трещин в сподумене до полного исчезновения сподумена, от которого иногда остаются небольшие корродированные зерна.

Под микроскопом продукт изменения сподумена состоит из агрегата эвкриптита и альбита и по своему составу идентичен β-сподумену из Бранчвилля, описанному в 1880 г.([2]). По структуре же он резко отличается от того, что описано в работах ([2,1]).

Изученный нами агрегат эвкриптита и альбита макроскопически представляет собой плотную скрытокристаллическую однородную массу, белую, сероватую, светло-коричневую, желтоватую до кремового, а иногда голубоватую с жирным блеском и раковистым изломом: твердость 4,5 — 5; удельный вес, определенный В. В. Гордиенко пикнометрически и в смеси бромоформа и бензола, оказался равным для белой разности 2,627±0,001 и для кремовой 2,642±0,002.

При длительном нагревании в HCl часть агрегата, разлагаясь, переходит в раствор и желатинируется. Нерастворимый остаток состоит в основном из альбита и чешуек мусковита.

Структура агрегата в шлифе под микроскопом весьма своеобразна. Эвкриптит развивается по сподумену вместе с альбитом, причем зерна эвкриптита имеют звездчатую форму (рис. 1) и не обладают лучистым погасанием. Звездчатые образования собраны в несколько обособленных скоплений, каждое из которых характерно одновременным погасанием всех входящих в него зерен. Между звездчатыми зернами эвкриптита наблюдаются мелкие скопления альбита с радиально-лучистым расположением кристаллов (клевеландит). Получается минеральный агрегат, структура которого напоминает извилины головного мозга. В агрегате эвкриптита и альбита встречаются мелкие чешуйки слюды, реликты сподумена и маленькие призматические и пластинчатые кристаллы стибиотанталита.

Эвкриптит под воздействием ультрафиолетовых лучей с длиной волны 2700—2800 Å светится интенсивным кармино-красным цветом; длинноволновые ультрафиолетовые и катодные лучи свечения не вызывают.

Оптические свойства эвкриптита Кольского полуострова, изученные нами, очень близки к оптическим константам искусственного эвкриптита и эвкриптита из пегматита Гардинг, Новая Мексика, но резко отличны от раковых эвкриптита из Бранчвилла и Калбинского хребта (табл. 1).

В. В. Гордиенко была получена порошкограмма агрегата эвкриптита и альбита с Кольского полуострова. В исследованном образце обнаружены все линии, полученные для синтетического эвкриптита ([5]) и для эвкриптита из Гардинг ([4]), весьма близкой интенсивности. Наиболее интенсивными ли-

ниями в исследованном нами образце оказались 3,96; 3,41; 2,729; 2,368; 1,7940; 1,3707; 1,292 Å.

Химический анализ образца из пегматита Кольского полуострова выполнен З. И. Горощенко (Кольский филиал АН СССР); в нем оказалось: SiO_2 54,11%, TiO_2 0,03%, Al_2O_3 30,68%, Fe_2O_3 0,41%, MgO 0,16%, CaO 0,10%, Na_2O 3,80%, K_2O 1,47%, Li_2O 6,14%, MnO 0,04%, H_2O^- 0,40%,

Таблица 1

Местонахождение	2 V	N_g	N_p	N_g-N_p	Источник
Кольский полуостров	+0°	1,585±0,002	1,570±0,002	0,015	Авторы
Бранчвилл	—0°	1,545	1,553	0,008	(3)
Калбинский хребет	Близок к эвкриптиту из Бранчвилла				(1)
Искусственный эвкриптит	+0°	1,587±0,003	1,572±0,003	0,015	(5)
Гардинг, Новая Мексика	+0°	1,587	1,572	0,015	(6)
Новая Мексика	+0°	1,583	1,573	0,015	(4)

H_2O^+ 1,75%, п. п. п. (за исключением H_2O^+ и H_2O^-) 0,40%, F следы; $\Sigma = 99{,}49\%$. При расчете химического состава K_2O, Na_2O и CaO отнесены были к альбиту и мусковиту, оставшиеся окислы отвечают минералу состава $Li_2Al_2Si_2O_8$, или эвкриптиту. Спектроскопически Н. Н. Колесниковым (Кольский филиал АН СССР) в эвкриптите констатированы в виде слабых линий Ba, Ga, Sr, Be, Sn и др.

Эвкриптит встречается в окружении кварца, клевеландита, поллуцита, розовой слюды, иногда имеющей сфероидальную форму («барботов глаз»), берилла, монтебразита, мусковита, рубеллита, ахроита; он, по-видимому, образовался ранее их.

Агрегат эвкриптита и альбита представляет собой продукт изменения сподумена под воздействием богатого натрием и цезием, а также фтором и водой жидкого надкритического раствора. Настоящих псевдоморфоз по сподумену не наблюдается, эвкриптит с альбитом находятся не только в пределах контура сподумена, но иногда занимают больший объем, чем занимал кристалл сподумена. Это говорит о том, что разложение последнего происходило не по трещинам в уже затвердевшем теле пегматита, а между кристаллом сподумена и жидкой средой. После образования агрегата эвкриптита и альбита или почти одновременно образовались все другие минералы, в окружении которых находится эвкриптит с альбитом. Таким образом, агрегат эвкриптита и альбита тесно связан с процессом пегматитообразования, а не является результатом позднейших наложенных процессов — ни гидротермальных (1), ни гипергенных (2).

Найденные скопления эвкриптита достигают 20—30 см в поперечнике; эвкриптит таких размеров в советской и зарубежной литературе отмечается впервые. До сих пор описан эвкриптит в виде микроскопически малых образований (1,2).

Геологический институт
Кольского филиала Академии наук СССР,
Ленинградский государственный университет
им. А. А. Жданова

Поступило
3 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. И. Гинзбург, Зап. Всесоюзн. минер. общ., № 4 (1944). [2] G. J. Brush, E. S. Dana, Am. J. Sci., ser. 3, **20** (1880). [3] E. S. Larsen, U. S. Geol. Surv., Bull. 679 (1921). [4] M. E. Mrose, Bull. Geol. Soc. Am., № 12, pt. 2 (1952). [5] B. Roy, D. Roy, E. Osborn, J. Am. Ceram. Soc., **33**, № 5 (1950). [6] H. G. Winkler, Heidelberg. Beitr. Mineral. Petrogr., **4**, H. 1—2 (1954).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Л. К. ГАБУНИЯ

О ХАЛИКОТЕРИИ ИЗ ЭОЦЕНА ЮГА ГРУЗИИ

(Представлено академиком Н. С. Шатским 22 III 1957)

Еще недавно было принято считать, что наземные позвоночные в Закавказье, и в частности на территории Грузии, существовали только с конца миоцена. С этим взглядом вполне согласовывалось распространенное в науке мнение о том, что указанная область в течение почти всего домиоценового периода истории земли была покрыта морем или представляла в какой-то своей части изолированную островную сушу. Однако новейшие исследования существенным образом изменили наши представления об истории наземной фауны позвоночных Кавказа. Истоки этой истории относятся теперь уже к мезозою, когда хищные и травоядные двуногие динозавры густо населяли западногрузинскую сушу ([3]).

В настоящее время нам известно, что довольно богатая и разнообразная фауна млекопитающих и пресмыкающихся существовала на территории юга Грузии в олигоцене ([4,5]).

Остатки формы, по-видимому, близкой к носорогообразным, но, к сожалению, не поддающейся точному определению, были обнаружены недавно в среднемиоценовых слоях Картли (Восточная Грузия).

Таблица 1

Данные промеров femur (мм) у Chalicotheriidae, gen.? (Вани)

Полная длина	~200
Ширина на уровне третьего вертела	~32
Ширина в середине диафиза	24
Ширина нижнего конца	~42
Поперечник нижнего конца	35
Ширина fac. patellaris	21,5
Поперечник медиального мыщелка	33
Наибольшая ширина межмыщелковой ямки	14,2

К среднему миоцену, точнее к чокраку, относится также давно открытое местонахождение ископаемых остатков млекопитающих в Беломечетке (Северный Кавказ). В свете новых данных это местонахождение приобретает особый интерес: поскольку представители беломечетской фауны в которой явно преобладает азиатский элемент ([1,6]), могли проникнуть на территорию Северного Кавказа скорее всего с юга, надо полагать, что указанный фаунистический комплекс в основном был характерен для всей кавказской суши и, быть может, прилегавшей к ней территории Малой Азии. Наконец, в этом году на юго-западе Грузии, в Аджарии, близ села Вани, в фаунистически охарактеризованных морских верхнеэоценовых отложениях было найдено бедро наземного млекопитающего, относящегося к семейству халикотериев (Chalicotheriidae).

Эта ископаемая кость, являющаяся наиболее древней находкой ископаемых остатков наземных млекопитающих для территории Европейской части СССР, представляет большой интерес как с точки зрения палеонтологии, так и палеозоогеографии и палеогеографии. Ниже приводится краткое описание этой новой находки.

Ванская бедренная кость (рис. 1, табл. 1) была повреждена при извлечении из породы: у нее обломаны головка, верхний край большого трохантера и наружный мыщелок. Тело также заметно повреждено в середине. Кость принадлежит полувзрослой или взрослой особи.

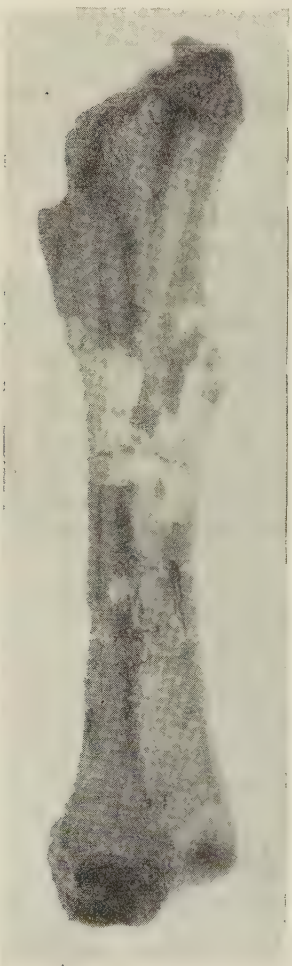


Рис. 1

Головка кости, судя по сохранившейся части шейки, обломана у самого основания, что позволяет высказать предположение об ее относительной высоте. У нашей формы она, по-видимому, не поднималась выше большого вертела. Малый вертел развит в виде довольно высокого пластинчатого гребня по внутреннему краю кости. Третий вертел небольшой, бугровидный, расположен заметно выше середины длины кости. Вертлужная впадина относительно мелкая. Передняя поверхность верхнего отдела кости посредине несет отчетливую продольную выемку, задняя поверхность почти совершенно плоская. Тело кости заметно сплющено, особенно в нижнем отделе. Facies patellaris относительно слабо вогнутая, широкая, несколько суживающаяся наверху. Над trochlea передняя сторона кости почти плоская.

Нижние мыщелки сильно расходятся в стороны и, по-видимому, различны по форме. Межмыщелковая ямка значительной ширины: ее наибольшая ширина почти равна таковой медиального мыщелка.

Отличия найденной femur от бедренной кости представителей Condylarthra, Pantodonta и Dinocerata, несмотря на некоторые черты сходства с ними, особенно с кондилартрами, настолько значительны, что полностью исключают возможность отнесения ванской формы к этим отрядам. Гораздо больше сходства у нашей формы с архаическими непарнопалыми. Однако сравнение ванской femur с бедренной костью представителей Perissodactyla также показывает весьма существенные отличия от большинства из них. Приближаясь по расположению третьего вертела к эоценовым лошадиным ([11]), наша форма резко отличается от них как по степени развития этого вертела, так и по ряду других признаков (уплощенность тела кости, массивность, особенности дистального конца и прочие). Еще более значительны отличия от палеотериид и тапироидей ([12]). Среди носорогообразных напоминают ванскую форму гиракодонты ([12,13]), но и это сходство объясняется главным образом присутствием общих архаических признаков, характерных для многих древнейших непарнопалых. Следует отметить также сходство ванского рода с бронтотериями ([12]), от которых он отличается гораздо более слабым развитием третьего вертела, отсутствием ямки над trochlea и другими признаками.

Наибольшую близость к нашей форме обнаруживают халикотерии

,[8-10]). Древнейший из них, североамериканский верхнеэоценовый Eomo-
opus, отличается от ванского экземпляра большей стройностью и отсутст-
ием сплющенности тела бедренной кости, а также несколько более значи-
ельным развитием третьего вертела (дистальный конец бедра эоморопуса
е известен). Сравнение с эоценовой Grangeria ([8]) из Центральной Азии,
сожалению, не может быть проведено, так как среди остатков этой формы
mur отсутствует. Колберт сближает гренджерию с эоморопусом и относит
ба рода к подсемейству Eomoropinae. Можно думать поэтому, что между
анским родом и гренджерией также имелись существенные разли-
ия.

Среди более поздних халикотериев довольно близки к нашей форме
oropus ([10]) и Macrotherium ([9]). Имеются также существенные черты сход-
ва с Phylotillon ([2]).

К числу признаков, сближающих ванскую форму с миоценовыми хали-
отериями, и в частности с моропусом и макротерием, относятся: сходство
расположении и строении малого и третьего вертелов (troch. tertius на
ашем экземпляре бугровидный, не связанный посредством гребня с crista
ochanterica, а продолжающийся в виде выполаживающегося кверху киля,
ереходящего на латеральную сторону большого вертела), срединная вы-
мка на передней стороне верхнего конца, уплощенность задней стороны
иже вертлужной впадины, передне-задняя сплющенность тела кости, ши-
окая и слабо вогнутая facies patellaris, почти полное отсутствие выемки
ад ней, значительная ширина межмыщелковой ямки, сходство в общих
ропорциях и др.

По нашему мнению, особого внимания заслуживает сходство ванской
ормы с макротерием, с которым ее сильно сближают общие черты в строении
ижнего конца бедра и слабое развитие третьего вертела (у макротериев
некоторых случаях отмечается, по-видимому, почти полная редукция
roch. tertius). Возможно, что эоценовая форма из Вани относится к группе
еизвестных нам пока предков трибы Chalicotherini ([8]), в состав которой
ходят миоценовые Chalicotherium и Macrotherium. Если это предположе-
ие верно, то приходится заключить, что в ветви ванский халикотерий—
акротерий редукция tr. tertius наметилась уже в эоцене. Дальнейшее
азвитие этого процесса, вероятно, связано с постепенной редукцией у
ассматриваемых животных основной функции закрепляющегося на
ом вертеле ягодичного поверхностного мускула — вращения конечно-
и внутрь.

Нет сомнения, что описанная бедренная кость принадлежит какому-то
обому, новому роду или даже подсемейству халикотериев, но ввиду ску-
сти материала мы воздерживаемся от выделения новой формы.

Присутствие остатков халикотерия в морских эоценовых отложениях
джарии указывает на близость довольно обширной суши, которая, как
ам кажется, служила ареной важнейших событий в истории древних мле-
опитающих Старого Света. Надо думать, что, скорее всего, именно здесь
роходил путь, по которому уже в эоцене осуществлялся обмен фаун млеко-
итающих Азии и Европы.

Смешанный азиатско-европейский комплекс олигоценовых млекопи-
ющих Бенары ([5]) свидетельствует о том, что этот путь миграции суще-
вовал и в более поздние эпохи.

Рассматриваемая древняя закавказская суша представляется нам своего
ода фильтрующей зоной, откуда лишь наиболее подвижные и выносливые
ормы проникали в Европу (или Азию). Можно думать, что весьма вероятные
ительные периоды изоляции этой суши обусловливали своеобразие на-
лявшей ее фауны наземных млекопитающих. Поэтому не исключена воз-
жность, что именно на территории закавказской суши формировались
которые группы млекопитающих, появление потомков которых в цент-
льной Азии или в Восточной Европе кажется странным или трудно
ъяснимым.

Мы полагаем, что дальнейшие поиски и исследование ископаемых остат ков позвоночных в палеогене юга Грузии позволят осветить ряд важны моментов из истории древнейших млекопитающих Старого Света.

Сектор палеобиологии
Академии наук ГрузССР

Поступило
19 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Е. И. Беляева, Тр. ПИН АН СССР, 7 (1948). [2] А. А. Борисяк, Тр. ПИ АН СССР, 13, в. 3 (1946). [3] Л. К. Габуния, Природа, № 4 (1950). [4] Л. К. Га буния, Сообщ. АН ГрузССР, 13, № 3 (1951). [5] Л. К. Габуния, Природа № 4,109 (1953). [6] Л. К. Габуния, ДАН, 104, № 4 (1955). [7] Л. К. Габуния Докл. АН Арм ССР, 13, № 5 (1956). [8] E. H. Colbert, Bull. Am. Mus. Nat. Hist., 6 art. 111 (1934). [9] P. Gervais, Zoologie et Paléontologie Françaises, 1858. [10] W. Ho land, O. Peterson, Mem. Carn. Mus., 8 (1944). [11] D. B. Kitts, Bull. Am. Mu Nat. Hist., 110, art. 1 (1956). [12] H. F. Osborn, The Titanotheres of Ancient Wyoming Dacota and Nebrasca, 1, 2 (1929). [13] W. Scott, G. Jepsen, A. Wood, Trans Am. Phil. Soc., N. S., 28 (1941).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ПАЛЕОНТОЛОГИЯ

Г. П. ЛЯШЕНКО

НОВЫЕ РОДА ДЕВОНСКИХ ТЕНТАКУЛИТОВ

(Представлено академиком Д. В. Наливкиным 19 IV 1957)

Изучение тентакулитов, новакий и стилиолин из девонских и частично силурийских отложений Русской платформы и Урала показало, что они являются широко распространенными в этих отложениях, отличаются разнообразием форм и имеют важное значение для стратиграфии.

Впервые род Tentaculites был установлен Шлотгеймом в 1820 г. ([1]); гладкие формы тентакулитов Людвигом ([2]) были отнесены к роду Styliola Les., позднее А. П. Карпинским ([3]) выделены в новый род Styliolina.

По скульптуре были выделены ([4,5]) четыре группы: 1) с продольными струйками; 2) с поперечными струйками; 3) с продольными и поперечными струйками и 4) гладкие формы. Третья группа характеризуется присутствием продольных и поперечных струек, наличием каплевидной эмбриональной камеры и отсутствием резко выраженных колец. Она была выделена Гюрихом ([6]) в самостоятельный род Novakia.

Пено ([7]) в составе рода Tentaculites Schl. намечает выделение трех групп тентакулитов по морфологическим признакам: 1) с кольцами одинаковой толщины и гладкими бороздками, 2) с тонкими кольцами в промежутках между грубыми, 3) с продольными струйками; однако он не придавал им значения родов. Классификация для этой группы не была разработана, что сильно затрудняло использование группы.

В 1954—1955 гг. на основании изучения большого фактического материала автором была разработана классификация тентакулитов, новакий и стилиолин; был выделен ряд родов, подсемейств и семейств, 4 отряда и самостоятельный класс Coniconchia, к которому в качестве отрядов отнесены Tentaculitida, Novakiida, Styliolinida и гиолиты ([8]).

Впоследствии автором первые 3 отряда были объединены в надотряд Tentaculitoidea, а гиолиты В. А. Сысоевым выделены в надотряд Hyolitoidea. Ниже приводится краткая характеристика новых родов тентакулитов ([9]).

Класс CONICONCHIA

Надотряд TENTACULITOIDEA

Отряд TENTACULITIDA

Сем. TENTACULITIDAE Walcott, 1886 ([10])

Род Heteroctenus G. Ljasch. (in litt.). Рис. 1, *а*

Heteroctenus Г. П. Ляшенко, 1955 ([9])

Тип рода Heteroctenus mesodevonicus G. Ljasch. Русская платформа, живетский ярус, воробьевский горизонт ([11]).

Диагноз. Средних размеров, прямая, тонкоконическая раковина, покрытая поперечными кольцами двух типов — многочисленными мелкими и редко расположенными крупными. Последние могут быть одиночными и двойными или располагаются группами. Иногда на поверхности колец

и промежутков наблюдаются поперечные морщины. Стенка толстая, слоистая, пронизана сетью радиальных канальцев. Внутренняя поверхность стенки гладкая, или почти гладкая. В первой половине раковины, соответствующей молодым стадиям роста, внутренняя полость разделена поперечными перегородками на камеры.

По форме раковины и характеру стенки описанный род близок к Tentaculites Schl., от которого отличается наличием колец, а не морщин в промежутках между грубыми кольцами, а также гладкой внутренней поверхностью стенки.

К этому роду относятся следующие виды, изученные автором: Heteroctenus mosolovicus G. Ljasch., H. mesodevonicus G. Ljasch., H. solnzevi G. Ljasch., H. ilmenicus G. Ljasch., H. orientalis Karp., H. tichomirovi G. Ljasch., H. tragula Wen. Представители рода Heteroctenus встречаются в отложениях девона СССР, Западной Европы и Америки.

Сем. HOMOCTENIDAE G. Ljasch.

Подсем. Homocteninae G. Ljasch.

Род Homoctenus G. Ljasch. (in litt.) Рис. 1,*б*, рис. 2, *а—в*. Homoctenus Ляшенко Г. П., 1955 (9).

Тип рода Homoctenus krestovnikovi G. Ljasch. (in litt.). Русская платформа, франский ярус, доманиковый горизонт.

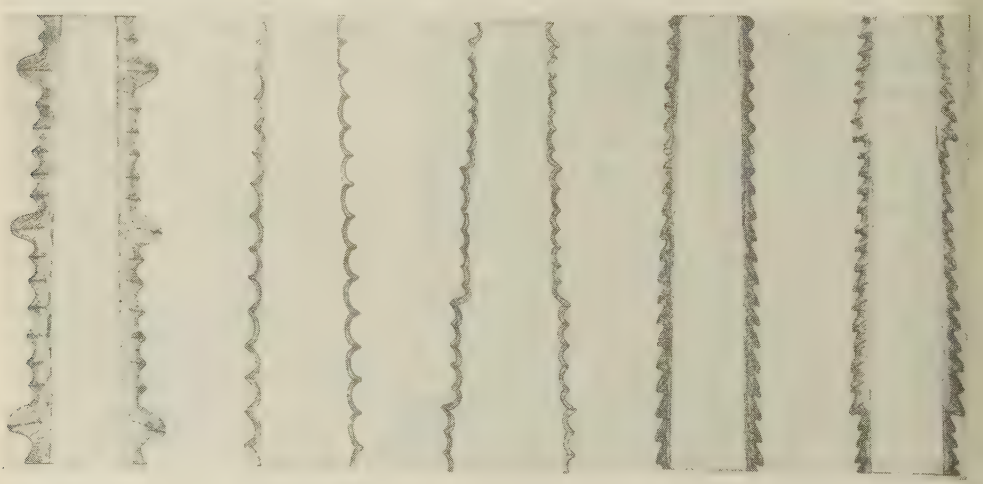


Рис. 1. Схематические продольные разрезы тентакулитов. Слева направо: Heteroctenus G. Ljasch., Homoctenus G. Ljasch., Polycylindrites G. Ljasch., Uniconus G. Ljasch. Multiconus G. Ljasch. 20 ×

Диагноз. Небольших размеров, прямая, тонкоконическая раковина круглого сечения. Поверхность покрыта многочисленными примерно одинаковыми, тонкими, обычно острыми поперечными кольцами, разделенными более широкими, округленно-вогнутыми промежутками. Стенка тонкая, слоистая. Внутренняя поверхность стенки кольчатая, повторяющая скульптуру раковины. Перегородки тонкие и сохраняются редко.

К этому роду относятся следующие описанные автором виды: Homoctenus kikinensis G. Ljasch., H. acutus G. Ljasch., H. krestovnikovi G. Ljasch., H. tokmovensis G. Ljasch.

Представители этого рода, изученные автором, встречаются в отложениях верхнего девона СССР.

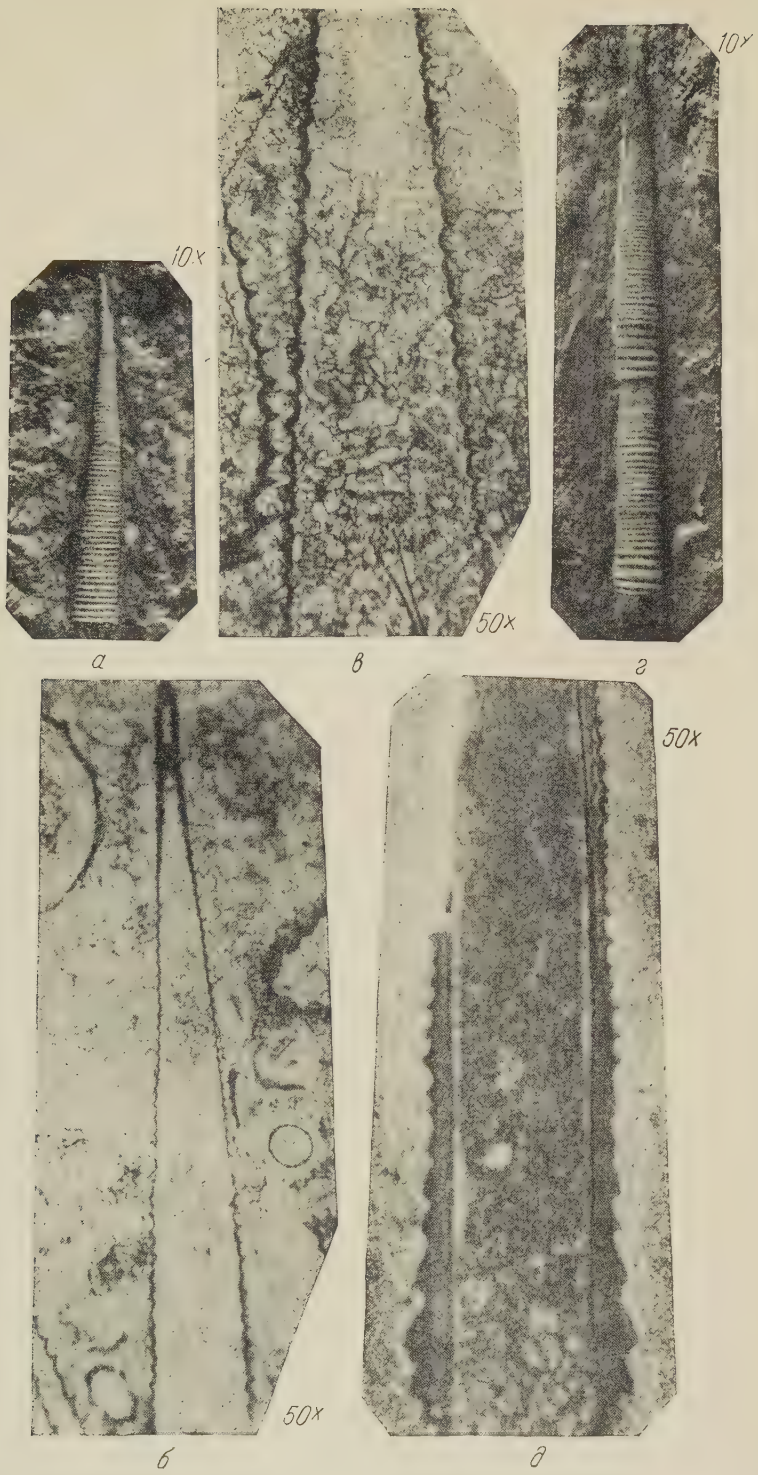


Рис. 2. *а—в* — Homoctenus krestovnikovi G. Ljaschenko sp. nov.: *а* — внешний вид, 10 ×, *б—в* — продольные разрезы, 50 ×. Байтуган, скв. Р-24, 1836—1845 м. Доманиковый горизонт (D_3^I dom.). *г*, *д* — Multiconus schimanskii G. Ljaschenko sp. nov.: *г*— внешний вид, 10 ×, *д* — продольный разрез, 50 ×. Алатырь, скв. Р-1, 875—881 м. Алатырский горизонт (D_3^1 al.)

Homoctenus krestovnikovi G. Ljasch. (in litt.).

Рис. 2, *а—в*.

Голотип ВНИГНИ 12/523. Байтуган, скважина Р-24, глубина 1836—1845 м, образец 1467. Доманиковая свита, рис. 2,*а*.

Раковина небольшая, длиной около 6—7 мм, прямая, остроконическая, с углом возрастания в среднем 6—9°. Поверхность раковины покрыта многочисленными, равномерно расположенными, резко выраженными, острыми кольцами, разделенными примерно в 2—3 раза более широкими, округленно-вогнутыми промежутками. В первой части раковины кольца мелкие, низкие. По мере роста раковины кольца и промежутки постепенно увеличивают свои размеры. Кольца становятся более резкими, промежутки — сильнее вогнутыми и более широкими. На величину диаметра приходится в первой половине 3—4, во второй 6—8 поперечных колец.

Встречается в массовом количестве в черных битуминозных известняках доманиковой свиты восточных районов Русской платформы, Тимана и Урала.

Название дано в честь В. Н. Крестовникова.

Род Polycylindrites G. Ljasch. (in litt.). Рис. 1, *в*.
Polycilindrites, Г. П. Ляшенко, 1955 ([9])

Тип рода Polycylindrites nalivkini G. Ljasch. ([11]). Русская платформа, франский ярус, нижневоронежский горизонт.

Небольших размеров прямая или слабо изогнутая телескопическая раковина. Вся или часть ее как бы состоит из нескольких цилиндров, поставленных друг на друга, диаметр которых увеличивается к устью, благодаря чему разрез стенки имеет ступенчатый характер. Поверхность покрыта мелкими, обычно угловатыми кольцами, разделенными более широкими, округленно-вогнутыми промежутками. Стенка тонкая, слоистая. Внутренняя поверхность стенки повторяет наружную скульптуру. По характеру стенки и внутренней поверхности ее описанный род близок к Homoctenus G. Ljasch., от которого отличается телескопической формой раковины, причем на границе цилиндров иногда одно кольцо несколько крупнее.

К этому роду относятся следующие виды, изученные автором: Polycylindrites jaregae G. Ljasch., P. tenuigradatus G. Ljasch., P. semigradatus G. Ljasch., P. menneri G. Ljasch., P. nalivkini G. Ljasch.

Представители этого рода встречаются в отложениях девона СССР.

Подсем. Uniconinae G. Ljasch.

Род Uniconus, G. Ljasch. (in litt.). (Рис. 1, *г*.

Uniconus. Г. П. Ляшенко, 1955 ([9])

Тип рода Uniconus glaber Trautsch., 1881 ([12]). Русская платформа, Главное девонское поле, франский ярус, свиннордские слои.

Небольших размеров, прямая, тонкоконическая раковина, покрытая многочисленными, почти одинаковыми кольцами, разделенными примерно равными им по ширине промежутками. Стенка толстая, слоистая, пронизана радиальными канальцами. Внутренняя поверхность стенки гладкая или почти гладкая. В первой половине раковины, соответствующей молодым стадиям роста, внутренняя полость разделена поперечными перегородками на камеры.

К роду Uniconus относятся следующие виды, изученные автором: Uniconus glaber Trautsch. и U. kremsi G. Ljasch.

Представители рода Uniconus встречаются в отложениях силура и девона СССР и Западной Европы.

Род Multiconus G. Ljasch. (in litt.). Рис. 1, *д*, рис. 2, *г—д*.

Multiconus, Г. П. Ляшенко, 1955 (9)

Тип рода Multiconus schimanskii G. Ljasch. (in litt.). Русская платформа, франский ярус, алатырский горизонт.

Небольших или средних размеров прямая раковина, как бы состоящая из нескольких конусов, частично вложенных друг в друга. Поверхность покрыта многочисленными, равномерно расположенными, мелкими кольцами, разделенными округленно-вогнутыми промежутками. У широких концов конусов некоторых видов располагаются 4—6 более крупных асимметричных колец. Стенка толстая, слоистая, пронизана радиальными канальцами. Внутренняя поверхность стенки гладкая. По равномерному расположению колец, характеру стенки и внутренней поверхности ее описанный род близок к роду Uniconus, от которого отличается многоконусной формой раковины.

К этому роду относится изученный автором вид Multiconus schimanskii. Представители этого рода встречаются в отложениях девона СССР и Западной Европы.

Multiconus schimanskii G. Ljasch. (in litt.). Рис. 2, *г. г—д*.

Голотип ВНИГНИ 12/321. Алатырь, скв. Р-1, глубина 875—881 м, алатырский горизонт, рис. 2,*г*.

Раковина небольшая или средних размеров, длиной около 9 мм, прямая, как бы состоящая из двух конусов, наполовину вложенных друг в друга, с углом возрастания в первой половине 4—6°. Поверхность покрыта тонкими, часто расположенными угловатыми кольцами, разделенными в 1,5—2 раза более широкими округленно-вогнутыми промежутками. Размеры колец и промежутков увеличиваются постепенно, и примерно к середине длины раковины у широкого конца первого конуса кольца становятся более крупными, асимметричными, широкими, наклоненными к устью. Затем размер колец и наружный диаметр раковины резко сокращается и снова постепенно возрастает, и вблизи устья кольца снова становятся грубыми, наклоненными к устью. В приустьевой части кольца очень мелкие. На величину диаметра в средней части первой половины раковины расположено около 7—10 поперечных колец; в конце первой части раковины, где кольца становятся крупными, их 4—5. Во второй части раковины соотношение колец примерно такое же.

От Multiconus rugulatus Richt. описанный вид отличается двухконусной формой раковины (вместо четырехконусной) и наличием грубых колец у широких концов конусов.

Встречается массовыми скоплениями в отложениях алатырского горизонта центральных областей Русской платформы.

Всесоюзный научно-исследовательский
геологоразведочный нефтяной институт

Поступило
22 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] E. Schlotheim, Die Petrefaktenkunde, 1820. [2] R. Ludwig, Palaeontographica, **1**, 1864. [3] A. Karpinsky, Mem. Acad. Sci., **32**, S. VII, № 1 (1884). [4] O. Novak, Beitr. z. Paläontol. — Österreich — Ungarns, **2**, 1882. [5] G. Gürich, Paläozoicum des Polnischen Mittelgebirges, 1896. [6] G. Gürich, Jahresb. Schles. Ges. Vaterländ. Kultur, **77**, 11b, 32 (1900) [7] J. Peneau, Bull. Soc. Sci. Nat. de l'Ouest de la France, sér. 4, 8 (1928). [8] Г. П. Ляшенко, Бюлл. МОИП, отд. геол., **30**, в. 3 (1955). [9] Г. П. Ляшенко, Девонские тентакулиты, новакии и стилиолины центральной части Русской платформы. Автореферат диссертации, М., 1955. [10] Ch. Walcott, US Geol. Surv. Bull., № 30 (1886). [11] Г. П. Ляшенко, Палеонтол. сборн. ВНИГНИ, в. 1 (1954). [12] Г. Траутшольд, Тр. МОИП (1881).

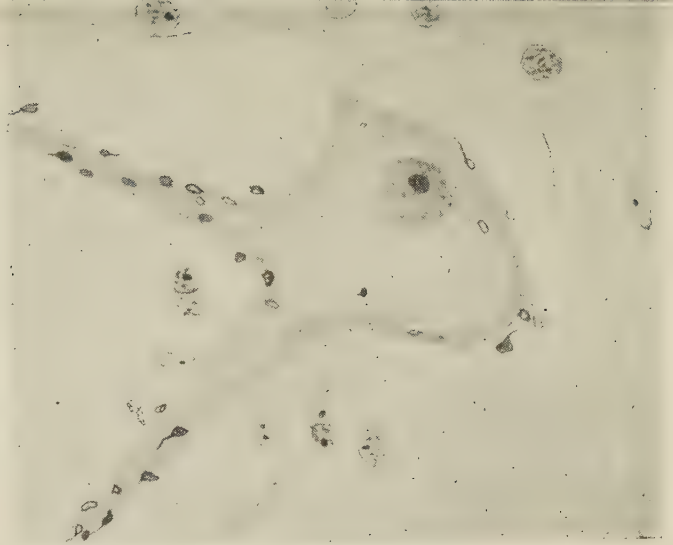


Рис. 1. Синапсы зубчатого ядра кошки, расположенные на теле и отростках нервной клетки. Лейтц; об. имм. 1/12, ок.12×

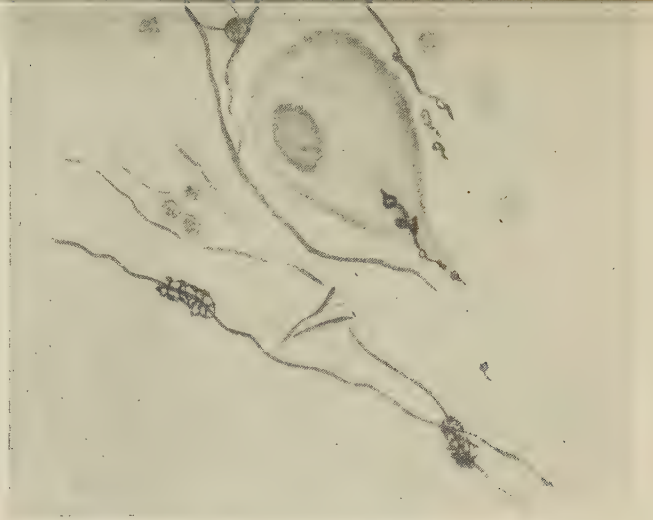


Рис. 2. Синапсы на теле нервной клетки зубчатого ядра мозжечка человека, соединенные тонкими терминальными волоконцами. М-9; об. имм. 90, ок. 10 ×

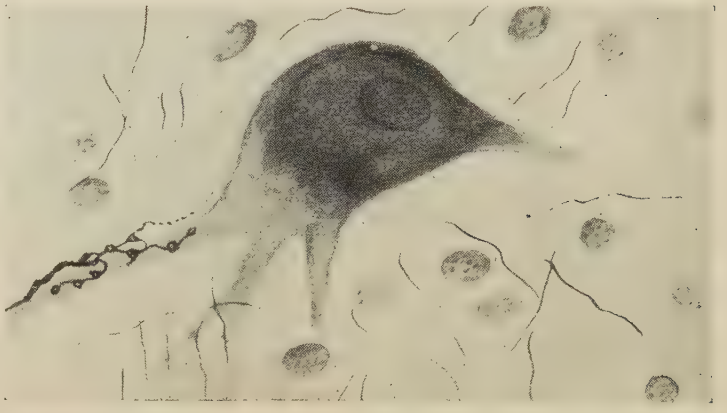


Рис. 3. Синаптический аппарат в виде веточки, расположенной на дендрите клетки зубчатого ядра мозжечка человека. Лейтц; об. 6, ок. 20 ×

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ГИСТОЛОГИЯ

К. И. НАРОВЧАТОВА

О СИНАПСАХ ЯДЕР МОЗЖЕЧКА

(Представлено академиком К. М. Быковым 18 III 1957)

И. П. Павлов рассматривал межнейрональные связи как пункты сцепления, которым должна принадлежать решающая роль в осуществлении незамыкательной функции условнорефлекторного аппарата. Настоящая работа была направлена на выявление детальных взаимоотношений между нейронами в зубчатом и в кровельном ядрах мозжечка человека и животных.

Среди обширной литературы, посвященной вопросу межнейрональных связей в вегетативной и центральной нервной системе, нам не удалось найти ни одной работы, которая была бы посвящена изучению межнейронных связей в указанных выше ядрах. Вместе с тем исследование структуры синапсов в ядрах мозжечка представляет особый интерес, так как известна очень большая чувствительность клеточных элементов зубчатого ядра мозжечка к ряду патогенных факторов.

При изучении срезов мозжечка кошки, окрашенных методом Бильшовского — Грос, нам удалось выявить синапсы на нервных клетках зубчатого ядра. Они были расположены на теле клетки и на ее протоплазматических отростках. Синапсы имели вид колечек, петелек, пуговок, булавы, колбы. Многие из них имели короткие и тонкие приводящие волоконца, которые нередко соединяли несколько синаптических колечек вместе. Синапсы нервных клеток зубчатого ядра мозжечка имеют различную величину. Среди них отмечаются крупные и мелкие. Крупные синапсы в 2—3 раза больше мелких (рис. 1). Число последних на нервных клетках зубчатого ядра кошки в среднем достигает 50.

Синапсы нервных клеток кровельного ядра мозжечка кошки по форме и величине более или менее однообразны и количество их на клетке достигает 15—20.

На нервных клетках зубчатого ядра мозжечка человека наряду с простыми синапсами: колечками, петельками, пуговками, булавами и колбами (рис. 2) мы наблюдаем и более сложные синапсы. На рис. 3 видно, что терминальное волокно и образованные им синапсы лежат на отростке нервной клетки. Оно дихотомически делится на конечные веточки и оканчивается колечками. По структуре эти колечки большею частью гомогенны.

Различие в форме и величине синапсов у животных и человека дает основание предположить, что они имеют также и различное функциональное значение.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
8 III 1957

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ГИСТОЛОГИЯ

В. А. ТИХОВА

СИМПАТИЧЕСКАЯ ИННЕРВАЦИЯ ЦИЛИАРНОЙ МЫШЦЫ И СКЛЕРЫ

(Представлено академиком К. М. Быковым 19 III 1957)

Цилиарная мышца в отношении симпатической иннервации изучена слабо. Если в известной мере выяснен субстрат эфферентных парасимпатических нервных волокон цилиарной мышцы, то в отношении симпатической иннервации мы имеем противоречивые литературные данные ([1–3]). В известных нам работах нет никаких указаний о распространении и окончаниях постганглионарных симпатических волокон в цилиарной мышце.

С целью изучить участие симпатических волокон в иннервации цилиарной мышцы и склеры мы воспользовались методом дегенерации, поставив на кошках опыты с односторонним вылущением верхнего шейного ганглия.

Всего нами произведено 26 опытов. Послеоперационные сроки колебались от 24 до 120 час. Изучались оба глаза (глаз оперируемой стороны мы рассматривали как опытный, глаз противоположной стороны — как контрольный).

Материал фиксировался в 12% растворе нейтрального формалина в течение 5—7 суток. После фиксации каждый глаз разрезался по меридиану на 4—6 частей, и с области цилиарного тела делались на замораживающем микротоме срезы толщиной 40—60 μ. Обработка срезов производилась путем импрегнации серебром методом Бильшовского — Грос, после чего срезы дополнительно окрашивались квасцовым кармином, затем обезвоживались спиртом, просветлялись ксилолом и заключались в канадский бальзам.

Анализ экспериментального материала после одностороннего вылущения верхнего шейного ганглия дал картину дегенерации постганглионарных волокон в цилиарной мышце и склере глаза оперируемой стороны.

Обычно уже через 24 часа после операции в некоторых мякотных нервных волокнах цилиарной мышцы отмечались определенные изменения, выражающиеся на этом сроке в набухании и аргентофилии. Но наиболее демонстративную картину дегенеративного процесса нервных элементов в этих опытах мы отмечали в сроки от 48 до 96 час.

На препаратах 48-часовой давности после опыта в пучках наружного сплетения наряду с нормальными нервными волокнами отмечалось значитель-

Рис. 1. Дегенерация мякотных нервных волокон среднего сплетения в цилиарной мышце через 96 час. после удаления верхнего шейного узла. Кошка. Опытный глаз. М-9, об. 40, ок. 15 ×.

Рис. 2. Варикозно измененные безмякотные нервные волокна глубокого сплетения цилиарной мышцы через 48 час. после удаления верхнего шейного узла. Кошка. Опытный глаз. М-9, об. имм. 90, ок. 15 ×.

Рис. 3. Зернистый распад безмякотных нервных волокон глубокого нервного сплетения цилиарной мышцы через 120 час. после удаления верхнего шейного узла. Кошка. Опытный глаз. М-9, об. имм. 90, ок. 15 ×.

Рис. 4. Зернистая дегенерация тонких безмякотных нервных волокон около капилляров в склере. Через 48 час. после удаления верхнего шейного узла. Кошка. Контрольный глаз. М-9, об. имм. 90, ок. 10 ×.

Рис. 1

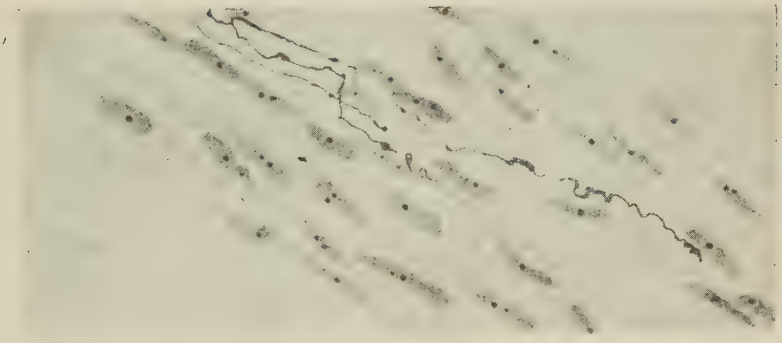


Рис. 2

Рис 3

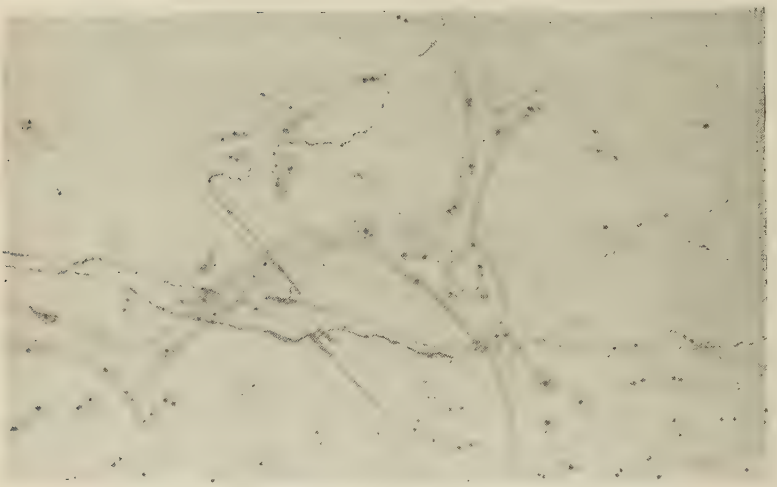


Рис. 4

лое число мякотных нервных волокон в стадии набухания, варикозности или даже в стадии зернистого распада. На более поздних сроках в процесс дегенерации вовлекалось все большее количество нервных волокон, и одновременно углублялись, достигая высокой точки своего развития, дегенеративные явления (рис. 1). В поздние сроки отдельные нервные волокна и их окончания полностью разрушались, и обнаружить их удавалось только по тем черным точкам, которые оставались на местах бывших нервных волокон.

В глубоком мышечном сплетении цилиарной мышцы нам удалось обнаружить среди нормальных безмякотных нервных волокон и их окончаний измененные тонкие безмякотные нервные волоконца и их концевые структуры уже через 48 час. после опыта. По ходу безмякотных нервных волокон были видны варикозные вздутия, а концевые структуры волокон в виде колечек и пуговок сильно импрегнировались серебром (рис. 2).

В сроки от 96 до 120 час. часть безмякотных тонких нервных волоконцев полностью распадались или видны были только в виде пунктирных линий (рис. 3).

Необходимо указать, что не все мякотные нервные волокна дегенерируют одинаково и одновременно. Наряду с дегенерирующими волокнами отмечались толстые мякотные волокна, которые кажутся совершенно ненормальными. Интактные волокна, отмечающиеся в условиях этого эксперимента, надо толковать или как резистентные образования, или как волокна иной — не симпатической природы. Они могут быть, прежде всего, элементами афферентной иннервации.

Наблюдая за иннервацией цилиарной мышцы и склеры корнеосклеральной области, мы отметили дегенерирующие тонкие безмякотные нервные волокна, имеющие отношение к капиллярам. Особенно ясную картину дегенерации тонких нервных безмякотных волокон мы наблюдали около капилляров склеры.

Безмякотные нервные волоконца (и в толстых пучках, и одиночно проходящие около сосудов) были дегенеративно изменены. Тонкие нервные волоконца, обслуживающие сосуды, распавшиеся на зерна, имели вид пунктирных линий. Около сосудов видны вышедшие из русла форменные элементы крови. Так же отчетливо видна деформация пигментных клеток, сопровождающих сосуды и нервные пучки.

Ввиду того что дегенерация имела место в результате операции удаления верхнего шейного узла, мы вправе считать, что симпатические нервные волокна принимают участие в иннервации цилиарной мышцы и склеры. Из препаратов видно, что дегенерируют мякотные нервные волокна в пучках наружного и среднего сплетений и безмякотные тонкие нервные волокна, иннервирующие клетки мышечной ткани и капилляры. Нервные волокна, дегенерирующие после удаления верхнего шейного ганглия, могут быть только постганглионарными симпатическими. Другого толкования пока быть не может.

Известно, что цилиарная мышца иннервируется глазодвигательным нервом. Субстрат эфферентной парасимпатической цепочки от глазодвигательного нерва в цилиарной мышце установлен экспериментально В. М. Тушновой ([1]), В. Н. Терновским и В. Н. Муратом ([3]). Наши опыты с вылущением верхнего шейного ганглия доказывают, что цилиарная мышца имеет и симпатическую иннервацию. Следовательно, мы можем принять двойную иннервацию (парасимпатическую и симпатическую) цилиарной мышцы.

Вопрос о двойной иннервации многих органов, содержащих гладкую мускулатуру, разрешен в настоящее время положительно рядом авторов.

С целью изучения взаимоотношения симпатической нервной системы обоих глаз мы изучали нервную систему цилиарной мышцы и склеры глаз неоперированной стороны (контроль). Здесь мы столкнулись с очень интересным фактом закономерной дегенерации нервных волокон в цилиарной мышце и склере. Картина дегенерации нервных волокон была выражена

совершенно ясно; разница заключалась в количестве измененных волокон, которых в контрольных глазах было значительно меньше, чем в глазах оперированной стороны, но степень дегенерации в тех и других в одни и те же сроки совпадала. В наружном и среднем сплетениях дегенерации подвергалась часть мякотных нервных волокон, а в глубоком мышечном сплетении — часть безмякотных.

В глубоком мышечном сплетении цилиарной мышцы мы обнаружили среди тонких безмякотных нервных волоконцев не только нормальные формы, но и перерождающиеся — на стадиях, соответствующих сроку после опыта: тончайшие веточки и их окончания — колечки и петельки на гладкомышечных клетках — оказывались набухшими, варикозно вздутыми и в стадии зернистого распада.

Это обстоятельство дает нам право считать, что перерожденные безмякотные волокна и их концевые структуры являются постганглионарными симпатическими волокнами от верхнего шейного ганглия.

В тонких безмякотных нервных волокнах, находящихся в непосредственной связи с кровеносными капиллярами, также обнаружены нами различной степени дегенеративные явления, которые были связаны с операцией удаления верхнего шейного ганглия.

На рис. 4 отчетливо виден зернистый распад тонких безмякотных нервных волокон, оплетающих капилляры склеры. Такой же распад периваскулярных безмякотных нервных волокон около капилляров был нами обнаружен и в опытных глазах через 48 час. после удаления верхнего ганглия.

Дегенерация нервных волокон в цилиарной мышце и склере обоих глаз и одинаковая степень ее в одни и те же сроки, при одностороннем удалении верхнего шейного узла, возможна только в случае перекрестной иннервации глаз постганглионарными волокнами от верхнего шейного ганглия. Одностороннее выключение верхнего шейного ганглия, дающего постганглионарные волокна одновременно к обоим глазам, естественно должно вызывать в обоих глазах изменения в симпатических нервных элементах. Считать дегенерацию нервных волокон в контрольных глазах реакцией на оперативное вмешательство нельзя, так как в этом случае степень дегенерации в опытных и контрольных глазах должна была бы быть неодинаковой.

Институт физиологии им. И. П. Павлова
Академии наук СССР

Поступило
8 III 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. М. Тушнова, К вопросу об иннервации цилиарной мышцы. Морфология автономной нервной системы, М., 1946. [2] В. М. Тушнова, Иннервационные связи цилиарного узла. Морфология автономной нервной системы, М., 1946. [3] В. Н. Терновский, В. Н. Мурат, Вопр. морфол., Сборн. № 2 (1953).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

МИКРОБИОЛОГИЯ

М. В. ФЕДОРОВ и Д. ПАНТОШ

ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ОСНОВНЫХ ФОРМ РИЗОСФЕРНЫХ БАКТЕРИЙ ЯРОВОЙ ПШЕНИЦЫ

(Представлено академиком В. Н. Шапошниковым 27 V 1957)

При изучении видового состава ризосферных бактерий яровой пшеницы ([6]) нами был выделен в чистую культуру ряд микроорганизмов, интенсивно развивающихся на поверхности корней данного растения. Выделенные формы были далее идентифицированы по определителю бактерий и актиномицетов Н. А. Красильникова ([4]) и определителю микробов Бердже ([1]). По совокупности морфологических, культуральных и физиологических признаков они были отнесены нами к следующим видам: 1) Bacterium candicans, 2) Bact. agile, 3) Pseudomonas radiobacter, 4) Flavobacter solare, 5) Achromobacter globiforme, 6) Bact. parvulum. Для того чтобы ориентироваться в характере их взаимоотношений с растением, нужно было установить: какое участие принимают они в превращении различных питательных веществ, имеющих важное значение для успешного роста растений. С этой целью нами изучена их аммонифицирующая, денитрифицирующая и азотфиксирующая активность.

Такого рода исследования с ризосферными бактериями пшеницы до настоящего времени не производились, так как видовой состав их не был достаточно подробно изучен. В тех же работах, где особенности этих бактерий подвергались частичному изучению ([2], [3], [5]), дело ограничивалось только определением доступности им отдельных источников углерода и азота.

Аммонифицирующая активность этих бактерий изучалась нами в условиях лабораторного опыта. Опыты ставились на минеральной питательной среде следующего состава: K_2HPO_4 1 г, NaCl 0,5 г, $MgSO_4$ 0,5 г, $FeSO_4$ 0,01 г, дистиллированной воды 1 л. К этой среде добавлялись соответствующий источник органического азота (например, 0,5% пептона) и глюкоза в таких количествах, чтобы в среде создавалось отношение C : N = =5 : 1, 10 : 1, 15 : 1 20 : 1 и 25 : 1. К этой среде добавлялась фосфатная буферная смесь Зеренсена для создания в ней pH 6,98. При смещении pH в среде в кислую или же в щелочную сторону в процессе развития бактерий к ней добавлялись стерильные 5% растворы или серной кислоты, или соды (проверка реакции среды производилась ежедневно с помощью соответствующих индикаторов). Приготовленная питательная среда разливалась в колбы Эрленмейера объемом на 200 мл по 50 мл; стерилизация проводилась в автоклаве при 0,5 атмосферы давления пара 35 мин., инфицирование 1 мл суспензии соответствующей ризосферной бактерии пшеницы. Культивирование осуществлялось при температуре 28—30°. По окончании опыта в среде определялись неиспользованная глюкоза (по Бертрану, а при малых дозах — по Бьерри), накопившийся аммиак (диффузионным методом в чашках Конвея) и количество бактериальных клеток (счет в камере Тома).

Результаты этого опыта приводятся в табл. 1.

Приведенные данные показывают, что все испытывавшиеся ризосферные бактерии пшеницы довольно активно разлагают пептон и за 9 дней опыта около 50% общего азота этого соединения превращают в аммиак. Добавле-

Таблица 1

Аммонифицирующая активность ризосферных бактерий пшеницы при разном отношении C : N в среде (среда инфицировалась 45—90 млн. клеток бактерий на 50 мл)

Отношение C : N в среде	Число бактерий в 50 мл в конце опыта, млн	Потребленная глюкоза, мг	Образовавшийся азот NH_3	
			мг	% к общему азоту среды
Bacterium candicans				
5 : 1	16000	0,0	10,1	42,26
	16300	0,0	10,1	
10 : 1	26600	99,5	4,2	17,57
	26450	99,5	4,2	
15 : 1	63200	128,0	3,7	14,38
	61600	118,9	3,2	
20 : 1	64600	155,0	2,9	12,13
	64300	143,5	2,9	
25 : 1	66550	198,3	2,7	11,09
	66000	195,3	2,6	
Bacterium agile				
5 : 1	102000	0,0	11,1	47,28
	108600	0,0	11,5	
10 : 1	248300	304,8	3,3	14,43
	256600	304,8	3,5	
15 : 1	296800	354,7	1,1	4,60
	307400	368,8	1,1	
20 : 1	345100	382,4	0,8	3,56
	348000	383,3	0,9	
25 : 1	349400	398,3	0,6	2,72
	350550	402,0	0,7	
Pseudomonas radiobacter				
5 : 1	30500	0,0	10,6	45,81
	32000	0,0	11,3	
10 : 1	40000	172,3	3,3	14,43
	41600	185,6	3,5	
15 : 1	44900	223,5	3,0	12,76
	43700	209,2	3,1	
20 : 1	41600	193,0	2,8	11,51
	41050	190,0	2,7	
25 : 1	37050	132,0	2,1	9,20
	39100	156,8	2,3	
Flavobacter solare				
5 : 1	37200	0,0	15,5	65,48
	40300	0,0	15,8	
10 : 1	110000	288,4	6,6	27,62
	112900	288,4	6,6	
15 : 1	90200	184,2	6,0	23,64
	86400	181,2	5,3	
20 : 1	76800	174,8	3,1	12,55
	75200	173,0	2,9	
25 : 1	56350	132,0	2,2	9,62
	60000	143,5	2,4	
Achromobacter globiforme				
5 : 1	64000	0,0	12,6	52,72
	62800	0,0	12,6	
10 : 1	68600	185,6	4,2	18,41
	72000	192,3	4,6	
10 : 1	94500	241,8	3,3	12,97
	88000	207,3	2,9	
10 : 1	96100	269,0	2,4	10,04
	97000	269,0	2,4	
25 : 1	108600	321,3	1,9	8,15
	111300	335,6	2,0	

ние в среду глюкозы в большинстве случаев приводит к некоторому сокращению продукции аммиака и увеличению роста бактериальных клеток, однако и в присутствии этого источника углерода все исследовавшиеся формы (кроме Bact. agile) продолжали усиленно продуцировать аммиак. Даже в тех вариантах опыта, где отношение C : N доводилось до 25 : 1, от 10 до 12% общего азота было превращено в аммиак. Очевидно, эти бактерии и в присутствии глюкозы используют пептон в качестве источника углерода. Это обстоятельство указывает на их высокую аммонифицирующую активность. Эта особенность ризосферных бактерий пшеницы подтвердилась и при культуре их на разных аминокислотах, служивших им в качестве единственных источников углерода и азота (триптофан, цистин, лейцин, аспарагиновая кислота, аланин, глутаминовая кислота). Все эти бактерии (кроме Achromobacter globiforme) хорошо развивались на аминокислотах и накапливали в среде значительное количество аммиака.

Опыты с культурой ризосферных бактерий на мочевой кислоте, а также на гороховой и люпиновой муке, показали, что некоторые из них хорошо растут и на этих продуктах.

Таблица 2

Интенсивность восстановления нитратов ризосферными бактериями пшеницы при анаэробных условиях их культуры

	Число бактериальных клеток, млн. на 60 мл среды		Потребленная глюкоза, % от исходной	Потребленный азот NO_3, мг		Образовавшийся азот NO_2, мг	
	до опыта	после опыта		в отдельной культуре	в среднем	в отдельной культуре	в среднем
Bact. candicans	106	162 150	1,67	1,2 0,7	0,95	0,2 0,2	0,2
Bact. agile	129	216200 222000	44,39	35,1 34,9	35,0	10,1 9,8	9,95
Pseudomonas radiobacter	117	197 169	1,39	1,4 1,2	1,3	0,0 0,0	0,0
Flavobacter solare	97	271 276	2,58	1,8 1,7	1,75	0,4 0,6	0,5
Achromobacter globiforme	115	172 161	1,75	1,4 1,2	1,3	0,0 0,0	0,0

Bact. candicans и Pseudomonas radiobacter интенсивно разлагали мочевую кислоту и продуцировали аммиак в большом количестве (50—60% общего азота мочевой кислоты превращалось в аммиак за 14 дней культуры), а Flavobacter solare и Achromobacter globiforme интенсивно разлагали гороховую и люпиновую муку также со значительной продукцией аммиака. Другие испытывавшиеся бактерии на этих природных материалах не развивались, что указывает на отсутствие у них эктопротеаз. Так как характерной особенностью типичных аммонифицирующих бактерий является их способность продуцировать эктопротеазы, способные расщеплять натуральные белки, то из испытывавшихся нами культур ризосферных бактерий яровой пшеницы к типичным аммонификаторам следует отнести только Flavobacter solare и Achromobacter globiforme.

После определения аммонифицирующей активности все эти формы ризосферных бактерий пшеницы были испытаны на денитрифицирующую активность. Определение их денитрифицирующей активности проводилось на среде Гильтея в колбочках, доверху заполненных питательной средой и закрытых каучуковой пробкой со вставленным в нее водяным запором, позволяющим создать анаэробные условия. Культура их велась в термостате при температуре 28—30° в течение 12 дней. Среда перед инфекцией стерилизовалась в автоклаве при 0,5 атм. давления пара в течение 0,5 часа. По окончании опыта в среде определялись нитраты и нитриты колориметрическим методом (с помощью фотометра), аммиак — диффузионным методом в чашках Конвея, а счет клеток производился в счетной камере Тома. Результаты, полученные в ходе этого опыта, приводятся в табл. 2.

Резко выраженной способностью восстанавливать нитраты до аммиака и молекулярного азота обладала только одна из пяти испытывавшихся бактерий — Bact. agile. За 12 дней культуры она восстановила 35 мг нитратного азота. Из них 9,95 мг были превращены в аммиачный азот, а остальные 25 мг в молекулярный азот. Эта особенность данной бактерии представляет существенный научный интерес, так как указывает на то, что Bact. agile, в отличие от ряда почвенных денитрифицирующих бактерий, может вести восстановление нитратов не только до молекулярного азота, но и до аммиака, который накапливается в среде в весьма значительных количествах. Эта особенность ризосферной денитрифицирующей бактерии может иметь определенное значение и при питании растения окисленной формой минерального азота.

Далее ведущие формы ризосферных бактерий пшеницы были испытаны на азотфиксирующую активность. С этой целью их культура велась на безазотной питательной среде, использующейся для культивирования азото-

бактера и содержащей микроэлементы. В качестве контроля использовалась та же среда, но без заражения ризосферными бактериями. В этой среде также определялся общий азот после соответствующего срока выдерживания в термостате. Культура велась в колбах Эрленмейера объемом на 350 мл. В каждую колбу добавлялось по 50 мл питательной среды. Стерилизация проводилась в автоклаве при 0,5 атм. давления пара 35 мин. Инфекция производилась 1 мл густой суспензии бактерий суточного возраста. Колбы выдерживались в термостате при 28—30° в течение месяца. По окончании опыта в среде определялись неиспользованный сахар (по Бертрану), общий азот (по Кьельдалю) и количество бактериальных клеток путем прямого счета под микроскопом в камере Тома. Результаты, полученные в ходе этого опыта, приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Азотфиксирующая активность ведущих форм ризосферных бактерий пшеницы

	Число бактериальных клеток в 50 мл среды, млн		Потребленная глюкоза		Продуктивность фиксации азота	
	в начале опыта	в конце опыта	в отдельной культуре, мг	в среднем, % от исходной	в отдельной культуре, мг на 1 г глюкозы	в среднем, мг на 1 г глюкозы
Bact. candicans	54	192 195	118,3 118,3	11,79	0,90 0,78	0,83
Bact. agile	86	224 221	56,3 62,3	5,91	1,08 1,46	1,27
Pseudomonas radiobacter	75	114 248	7,0 17,3	1,21	— 1,85	0,93
Flavobacter solare	68	239 254	118,3 133,3	12,54	1,13 1,12	1,13
Achromobacter globiforme	48	67 69	39,6 39,6	3,95	0,50 —	0,25
Bacterium parvulum	32	1260 1190	303,9 298,3	30,0	5,89 5,90	5,90

Из этих данных легко установить, что среди ведущих форм ризосферных бактерий пшеницы только одна бактерия (Bact. parvulum) оказалась способной фиксировать небольшие количества атмосферного азота. Продуктивность фиксации азота данной бактерией оказалась равной 5,9 мг на 1 г использованной глюкозы.

Изложенные данные показывают, что среди ведущих форм ризосферных бактерий пшеницы имеются представители ряда физиологических групп, участвующих в превращении азотистых веществ. Flavobacter solare и Achromobacter globiforme относятся к активным аммонификаторам и, разлагая сложные органические азотистые соединения, могут улучшать азотное питание растения. Bact. agile активно восстанавливает нитраты до аммиака и молекулярного азота и может оказать влияние на питание растения окисленными формами минерального азота (нитратами), а Bact. parvulum усваивает небольшие количества атмосферного азота и также может влиять на азотное питание растения. Поэтому ризосферные бактерии, развивающиеся на поверхности корня пшеницы, нельзя считать безразличными спутниками растения, развивающимися только за счет его корневых выделений.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева

Поступило
27 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Д. Х. Бердже, Определитель микробов, 1934. [2] В. П. Заремба, Распространение азотобактера в ризосфере яровой пшеницы и эффективность применения азотобактерина. Роль микроорганизмов в питании растений. 1953. [3] А. А. Исакова, З. Н. Аниськина, Сов. агрон., № 9, 52 (1951). [4] Н. А. Красильников, Определитель бактерий и актиномицетов, Изд. АН СССР, 1949. [5] Е. А. Кронгауз, Специфика микробиологических процессов в корневой зоне разных видов и сортов пшеницы в связи с их потребностью в азоте, Кандидатская диссертация, М., 1952. [6] М. В. Федоров, Д. Пантош, Основные формы ризосферных бактерий яровой пшеницы и их взаимоотношения с растением (печатается в журнале «Микробиология».)

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

В. М. АНАНЬИНА

СОСТОЯНИЕ ВЯЗКОСТИ ПРОТОПЛАЗМЫ КАРТОФЕЛЯ В СВЯЗИ С ЕГО УСТОЙЧИВОСТЬЮ К ЗАМОРОЗКАМ

(Представлено академиком А. Л. Курсановым 10 V 1957)

Продвижение картофеля в районы Крайнего Севера встречает большие трудности вследствие короткого безморозного периода в этих районах. В условиях Кольского полуострова выращивание картофеля затрудняется еще и его малой устойчивостью к заморозкам, которые возможны здесь в любой день летних месяцев. Степанов [1] считает, что температура повреждения ботвы картофеля равна —2, —3°. Этого же мнения придерживается и большинство других исследователей [2-4].

В работе Генкеля и Марголиной [5] высказывается предположение, что устойчивость растений к охлаждению зависит от исходной величины вязкости протоплазмы: чем вязкость ниже, тем больше устойчивость растений, ибо требуется больше времени для возрастания вязкости протоплазмы до критического предела. По мнению авторов, возрастание вязкости протоплазмы приведет к замедлению обмена веществ в растении, распаду белков и в конечном итоге к агрегации и коагуляции протоплазмы. В другой своей работе [6] они также показали, что растения, имеющие высокую вязкость протоплазмы, страдают от заморозка сильнее, чем те, у которых она понижена. Авторы приходят к выводу, что все те мероприятия, которые снижают вязкость протоплазмы, будут способствовать и большей устойчивости растений к заморозкам. Последнее имеет большое значение для земледелия Севера.

Подтверждением того, что устойчивые к низким температурам растения обладают пониженной вязкостью протоплазмы, явились исследования Енилеева [7,8] Кичигина [9], Жолкевича [10], Генкеля, Сарычевой и Ситниковой [11]. В частности, Енилеев и Кичигин показали, что способностью понижать вязкость протоплазмы в растениях обладает аммиачная селитра, которая понижает вязкость протоплазмы в растениях и одновременно вызывает некоторое повышение устойчивости растений к низким температурам.

Исходя из этого мы решили проверить действие аммиачной селитры на устойчивость картофеля к заморозкам и изучить ее влияние на вязкость протоплазмы. Помимо аммиачной селитры в опыт были включены другие соли макро- и микроэлементов (азотнокислый и фосфорнокислый калий, фосфорнокислый натрий, алюмокалиевые квасцы, сернокислый магний, хлористые калий и натрий и соединения, содержащие медь, марганец, молибден, кобальт, бор и цинк).

Обработка картофеля растворами солей проводилась перед посадкой. Клубни заливались растворами солей в баках и выдерживались в них в течение 24 час. при температуре 16—18°. Концентрация растворов солей аммиачной селитры, азотнокислого и фосфорнокислого калия, фосфорнокислого натрия, сернокислого магния, хлористых калия и натрия была 0,25%, раствор алюмокалиевых квасцов 0,01%, растворы солей микроэлементов 0,05 и 0,01%. Опыты и наблюдения проводились в Мурманской области на опытных участках Полярно-альпийского ботанического сада Кольского филиала АН СССР в вегетационные периоды 1953—1955 гг.

Вязкость протоплазмы определялась в черешках листьев картофеля плазмолитическим методом. Показателем вязкости плазмы служило время перехода вогнутого плазмолиза в выпуклый ([12]).

Данные наших исследований по вязкости протоплазмы приведены в табл. 1. Анализируя их, можно убедиться, что обработка клубней картофеля растворами различных солей оказывает влияние на вязкость протоплазмы растений. Так, например, растворы аммиачной селитры, алюмокалиевых квасцов, сернокислого магния в вегетативную фазу резко пони-

Таблица 1

Вязкость протоплазмы клеток листьев картофеля сорта «Имандра» (в минутах)

Варианты	Вегетативная фаза			Бутонизация			Цветение		
	1953 г.	1954 г.	1955 г.	1953 г.	1954 г.	1955 г.	1953 г.	1954 г.	1955 г.
Контроль	40	28,3	30,3	30	22,6	19,0	33,0	12,3	19,3
NH_4NO_3	18	15,0	23,0	23	20,6	8,3	27,5	9,3	12,6
$KAl(SO_4)_2$	—	7,3	—	—	3,6	—	—	17,0	—
$MgSO_4$	—	14,0	—	—	6,0	—	—	7,5	—
$MnSO_4$	—	20,6	8,5	—	10,6	14,3	—	—	11,3
H_3BO_3	—	19,0	—	—	7,3	—	—	9,0	—

жают вязкость протоплазмы опытных растений по сравнению с контролем. Почти такая же картина наблюдается в фазу бутонизации и цветения. Кроме того, снижение вязкости протоплазмы наблюдается и под влиянием микроэлементов марганца и бора.

Резко понизилась вязкость протоплазмы в фазу бутонизации в 1954 г. под влиянием алюмокалиевых квасцов, сернокислого магния и марганца, а также борной кислоты, а в фазу цветения — у вариантов с аммиачной селитрой, сернокислым магнием и борной кислотой.

В фазу бутонизации и цветения в 1955 г. вязкость протоплазмы была понижена у всех вариантов опыта, что, по-видимому, зависело от холодных и влажных погодных условий. Обратная картина наблюдалась в жаркий засушливый вегетационный период 1953 г.

Таким образом, снижение вязкости протоплазмы в клетках листьев картофеля наблюдается под влиянием аммиачной селитры, алюмокалиевых квасцов, сернокислого магния, сернокислого марганца и борной кислоты.

Как уже говорилось выше, пониженная вязкость протоплазмы способствует более интенсивному обмену веществ ([5]). Повышенный обмен веществ у картофеля проявлялся в ускорении его роста и развития. Данные по динамике роста растений картофеля в течение вегетации показали, что растения всех опытных вариантов росли гораздо быстрее и лучше контроля; правда, появление всходов у опытных вариантов запаздывало на 2—3 дня по сравнению с контрольными.

Фенологические наблюдения за прохождением фаз развития картофеля показали, что растения вариантов с аммиачной селитрой и сернокислым марганцем опережали развитие контрольных на 2—3 дня, что очень важно для короткого (90—95 дней) вегетационного периода в условиях Мурманской области.

Проследить гибель растений картофеля от заморозков нам удалось в вегетационный период 1954 г., когда заморозки наступали постепенно от —1 до —5°. В 1953 г. заморозок в —3° длился около 3,5 час., а последующие в —4,5 и —5° около 10 час. Эти заморозки нанесли картофелю непоправимые повреждения: ботва погибла полностью, оставив на земле плотно прилегающие к ней черные мокрые листья.

Учет гибели растений от заморозков проводился следующим образом. 1. Проводился подсчет общего числа листьев на растении (бралась средняя величина из подсчета 20 растений).

Резко понизилась вязкость протоплазмы в фазу бутонизации в 1954 г. под влиянием алюмокалиевых квасцов, сернокислого магния и марганца, а также борной кислоты, а в фазу цветения — у вариантов с аммиачной селитрой, сернокислым магнием и борной кислотой.

В фазу бутонизации и цветения в 1955 г. вязкость протоплазмы была понижена у всех вариантов опыта, что, по-видимому, зависело от холодных и влажных погодных условий. Обратная картина наблюдалась в жаркий засушливый вегетационный период 1953 г.

Таким образом, снижение вязкости протоплазмы в клетках листьев картофеля наблюдается под влиянием аммиачной селитры, алюмокалиевых квасцов, сернокислого магния, сернокислого марганца и борной кислоты.

Как уже говорилось выше пониженная вязкость протоплазмы способствует более интенсивному обмену веществ ([5]). Повышенный обмен веществ у картофеля проявлялся в ускорении его роста и развития. Данные по динамике роста растений картофеля в течение вегетации показали, что растения всех опытных вариантов росли гораздо быстрее и лучше контроля, правда, появление всходов у опытных вариантов запаздывало на 2—3 дня по сравнению с контрольными.

Фенологические наблюдения за прохождением фаз развития картофеля показали, что растения вариантов с аммиачной селитрой и сернокислым марганцем опережали развитие контрольных на 2—3 дня, что очень важно для короткого (90—95 дней) вегетационного периода в условиях Мурманской области.

Проследить гибель растений картофеля от заморозков нам удалось в вегетационный период 1954 г., когда заморозки наступали постепенно от —1 до —5°. В 1953 г. заморозок в —3° длился около 3,5 час., а последующие в —4,5 и —5° около 10 час. Эти заморозки нанесли картофелю непоправимые повреждения: ботва погибла полностью, оставив на земле плотно прилегающие к ней черные мокрые листья.

Учет гибели растений от заморозков проводился следующим образом.

1. Проводился подсчет общего числа листьев на растении (бралась средняя величина из подсчета 20 растений).

2. Подсчитывалось число всех поврежденных листьев.

3. Поврежденные листья делились на 5 степеней повреждения: а) I степень — листья, получившие слабые ожоги заморозком — пятна желтого и светло-коричневого цвета; б) II — степень листья с пятнами светло-коричневого цвета и 1 — 2 пятнами коричневого цвета; в) III степень — почти каждая листовая пластинка с пятнами коричневого цвета, но лист не потерял тургор; г) IV степень — каждая листовая пластинка с пятнами темно-коричневого цвета и небольшие полосы зелени, лист частично потерял тургор; п) V степень — весь лист темно-коричневого цвета без зеленых пятен, тургор потерян.

4. Определялся процент гибели растения. Критерием служило количество листьев IV и V степеней повреждения. Листья, имевшие I и II степени повреждения, еще вполне могли ассимилировать. III степень служила переходом от «неповрежденных» листьев к поврежденным и поэтому не учитывалась. Погибшими мы считали растения с 50% количеством листьев IV и V степеней повреждения.

Поврежденные заморозком листья были зарисованы и загербаризированы.

Процент гибели растений картофеля от заморозков в 1954 г. по некоторым вариантам опыта был следующим:

Варианты	При —3°	При —4°
Контроль	24	70
NH_4NO_3	11	35
$KAl(SO_4)_2$	21	55
$MgSO_4$	22	75
$MnSO_4$	12	40
H_3BO_3	17	50

Лучшие результаты по выживаемости растений картофеля от заморозков при 3° дали варианты с аммиачной селитрой, сернокислым марганцем и борной кислотой, при — 4° с аммиачной селитрой и сернокислым марганцем. Процент гибели растений этих вариантов не превышал 50 и особенно при заморозке в — 4°.

Таким образом, в нашем опыте наиболее положительное действие на устойчивость картофеля к заморозкам в условиях Кольского полуострова оказала предпосевная обработка картофеля растворами аммиачной селитры и сернокислого марганца. Эти соли повысили устойчивость картофеля приблизительно на 1,0—1,5°.

Повышенная устойчивость картофеля этих вариантов опыта к заморозкам, по-видимому, наблюдалась за счет снижения вязкости протоплазмы в его клетках при действии этих солей.

Снижение вязкости протоплазмы влекло за собой ускорение роста и развития растений (в наших опытах на 2—3 дня), что очень важно для условий Крайнего Севера.

В заключение приношу мою глубокую благодарность руководителю работы проф. П. А. Генкелю.

Полярно-альпийский ботанический сад Кольского филиала
Академии наук СССР

Поступило
26 IV 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] В. Н. Степанов, Докл. МСХА им. Тимирязева, в. 3(1946). [2] Г. Т. Селянинов, Тр. с.-х. метеорол., в. 21 (1931). П. А. Яхтенфельд, Заморозки, Иркутск, 1946. [4] С. А. Сапожникова, Тр. с.-х. метеорол., в. 25 (1938). [5] П. А. Генкель, К. П. Марголина, Бот. журн., № 1 (1948). [6] П. А. Генкель, К. П. Марголина, ДАН, 86, № 4 (1952). [7] Х. Х. Енилеев, Сов. хлопководство, № 26/79 от 31 III (1951). [8] Х. Х. Енилеев, Холодостойкость хлопчатника и пути ее повышения, Изд. АН УзССР, 1955. [9] А. А. Кичигин, ДАН, 88, № 1 (1953). [10] В. Н. Жолкевич, Тр. Инст. физиол. раст., 9 (1955). [11] П. А. Генкель, А. П. Сарычева, О. А. Ситникова, Физиол. раст., 2, в. 5 (1955). [12] П. А. Генкель, К. П. Марголина, ДАН, 76, № 4 (1951).

Доклады Академии наук СССР
1957. Том 116, № 1

ФИЗИОЛОГИЯ РАСТЕНИЙ

С. С. АНДРЕЕНКО и З. В. ТИТОВА

КОЛИЧЕСТВЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ ХЛОРОФИЛЛА В ЛИСТЬЯХ ПРОРОСТКОВ КУКУРУЗЫ ПРИ РАЗНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ В ЗОНЕ КОРНЕЙ

(Представлено академиком А. И. Опариным 13 V 1957)

Влияние корневой системы на формирование и работу фотосинтетического аппарата растений привлекло в последние годы внимание исследователей [1,2].

Используя метод прививок, удалось показать, что под влиянием корневых систем разных растений, используемых в качестве подвоев, существенно изменяется общее содержание пигментов в листьях одного и того же привоя, а также количественное соотношение между отдельными их группами. Указанные изменения пигментной системы привоя происходили в направлении, характерном для фотосинтетического аппарата растений, использованных в качестве подвоев. Таким образом, становится совершенно очевидной существенная роль корневой системы в формировании пигментной системы растений.

Тем самым расширяется объем наших знаний о корневых системах, которые так успешно и всесторонне изучались в последние годы многими исследователями [3-10].

Однако метод прививок, связанный с обязательным использованием в одном опытном объекте частей двух разных растений, еще не дает ответа на вопрос о том, как глубоко влияние собственных корней растений на фотосинтетический аппарат. Ответ на этот вопрос может быть получен только постановкой опытов, в которых корневые системы находились бы в резко различных условиях, что обусловливало бы различия в их физиологическом состоянии и деятельности. Такие различные условия можно создать, варьируя в широких пределах температуру, влажность, аэрацию, степень обеспечения теми или иными элементами минерального питания, реакцию среды и т. д. Нами проведены опыты, в которых растения выращивались при разной температуре в зоне корней. Глубокое влияние температуры на разные стороны жизни растений, в том числе на корневые системы, общеизвестно [11,14]. В частности имеются указания о положительном влиянии почвенных температур в 25—30° на образование хлорофилла у цитрусовых. Сильно сказывается изменение температуры в зоне корней на процессах роста и развития растений, на поглощении элементов минерального питания и т. д. [11,12].

В качестве опытного объекта нами использованы растения кукурузы в ранний период их роста. Растения выращивались в кристаллизаторах на растворе Кнопа. Одна группа их росла при температуре в зоне корней 18—20°, а другая при 8—10°. Надземные органы растений были в одинаковых температурных условиях (в пределах 18—22°). Пониженные температуры создавались путем пропускания водопроводной воды по спиральным трубкам холодильника, размещенного в ванне с водой, в которой находились кристаллизаторы с растениями.

Во всех опытах отмечено значительное подавление ростовых процессов— как в надземных органах, так и в корнях (табл. 1).

Как показано выше, особенно сильно сказывается влияние пониженных температур на рост корней, на основании чего можно предполагать, что состояние и деятельность корней у растений разных вариантов существенно различаются.

Имея такие убедительные доказательства различного состояния растений при разных температурах в зоне корней, мы провели определение содержания хлорофилла в листьях проростков кукурузы разного возраста. Для опытов использованы растения двух сортов кукурузы: Московская 3 и Одесская 10. Хлорофилл извлекался из свежих листьев смесью ацетона со спиртом. Для извлечения пигментов использовался второй лист — его верхняя треть. В каждом опыте использовалось от 6 до 9 растений. Вытяжка пигментов доводилась до объема 25 см³. Концентрация хлорофилла определялась на СФ-4 (хлорофилла при длине волны 660мμ, ахлорофилл b 642 мμ). Как правило, количественные определения пигментов проводились в день приготовления вытяжек. Расчеты количеств хлорофилла a и b производились по формуле ([15]).

Таблица 1

Различия в росте надземных органов и корней проростков кукурузы при разных температурах в зоне корней (сорт Одесская 10, возраст растений 14 дней)

Вариант опыта *	Длина корней, см	Вес корней 1 раст., мг	Высота надзем. части, см	Сырой вес листьев 1 раст., мг	Сырой вес стебля 1 раст., мг	Общий сырой вес надземной части 1 раст., мг	Площадь листьев 1 раст., см²
I	28,3	395,1	26,85	587,4	483,6	1071,0	35,4
II	12,25	124,2	15,9	313,1	231,6	544,7	27,45
I/II, %	231,0	318,0	169,0	188,0	209,0	197,0	129,0

* Здесь и в остальных таблицах I 18—20°, II 8—10°.

Данные о количественном содержании хлорофилла в листьях проростков кукурузы сведены в табл. 2.

Таблица 2

Количественные изменения хлорофилла в листьях проростков кукурузы разного возраста при разных температурах в зоне корней

Дата опыта и возраст растения (дни)	Общее содержание хлорофилла			Хлорофилл a			Хлорофилл b			Отношение a:b	
	I	II	I/II, %	I	II	I/II, %	I	II	I/II, %	I	II
	мг на 1 г сыр. веса			мг на 1 г сыр. веса			мг на 1 г сыр. веса				
Сорт Московская 3											
13 II, 13	1,076	0,851	126,0	0,798	0,628	127,0	0,280	0,223	125,0	2,84	2,61
15 II, 15	1,494	1,322	113,0	1,116	1,004	111,0	0,377	0,318	119,0	2,95	3,15
18 II, 18	1,755	1,297	135,0	1,293	0,997	130,0	0,462	0,300	154,0	2,79	3,32
Сорт Одесская 10											
28 III, 9	1,313	1,206	108,8	0,980	0,903	108,5	0,333	0,303	110,0	2,94	2,98
1 IV, 13	1,197	1,212	98,8	0,885	0,919	96,0	0,312	0,293	106,0	2,83	3,13
3 IV, 15	1,507	1,456	103,5	1,120	1,064	105,3	0,387	0,392	99,0	2,90	2,71
5 IV, 17	1,411	1,279	110,3	1,049	0,874	120,0	0,362	0,405	89,0	2,90	2,15

Из результатов опытов с несомненностью вытекает вывод о значительных количественных изменениях в содержании хлорофилла у растений, выращенных при разном режиме температур в зоне корней. В обоих случаях более высокие температуры в зоне корней благоприятно сказываются на синтезе хлорофилла. Различия в количестве хлорофилла более значительны у сорта Московская 3, но они очевидны и у сорта Одесская 10. Значительно

изменяется соотношение между хлорофиллами a и b. Если у растений, росших в условиях нормальных температур, это соотношение для обоих сортов одинаково и колеблется в пределах 2,79—2,95, то при пониженной температуре оно резко различно для сортов, использованных в опыте. Причины такого характера изменений нам сейчас неясны, и мы ставим перед собой задачу расшифровать их в ходе дальнейших исследований. Большая отзывчивость на разные температуры сорта местной селекции (Московская 3) свидетельствует, очевидно, о большей приспособленности его к местным климатическим условиям.

Различия в содержании хлорофилла при разных температурах в зоне корней становятся более очевидными, если провести расчет количества пигмента на одно растение.

В табл. 3 даны для сравнения расчеты количеств хлорофилла на сырой вес, единицу площади и одно растение.

Подавление ростовых процессов у растений, росших при низких температурах, приводит к очень значительному снижению у них синтеза хлорофилла, что видно из данных на одно растение. При расчете на площадь и на сырой вес различия между растениями разных вариантов значительно сглаживаются.

Очень существенным является вопрос о том, на каких этапах формирования листа влияние различных температур в зоне корней проявляется наиболее сильно. Для ответа на этот вопрос нами проведен учет количества хлорофилла в каждом из трех листьев, имевшихся на растении. Два из этих трех листьев были почти полностью сформированными, а третий у растений обоих вариантов лишь начинал развиваться. Представление о полученных нами данных дает табл. 4.

Как видно из приведенных данных, влияние низких температур в зоне корней сказывается прежде всего на молодых формирующихся листьях. У растений, выращенных при пониженных температурах в зоне корней мо-

Таблица 3

Содержание хлорофилла в листьях проростков кукурузы при разных температурах в зоне корней (сорт Одесская 10, возраст 9 дней, опыт 26 IV)

Вариант опыта	На 1 г сыр. веса в мг			На 1 раст. в мг			На 1 дм² в мг		
	общее колич.	хлороф. a	хлороф. b	общее колич.	хлороф. a	хлороф. b	общее колич.	хлороф. a	хлороф. b
I	1,380	1,053	0,327	0,509	0,387	0,122	2,36	1,80	0,56
II	1,282	0,998	0,284	0,346	0,269	0,077	2,25	1,75	0,50
I/II, %	108,0	105,0	115,0	147,0	144,0	158,0	105,0	103,0	112,0

Таблица 4

Содержание хлорофилла в разных листьях проростков кукурузы в миллиграммах на каждый лист (сорт Одесская 10, возраст 9 дней)

	1-й лист			2-й лист			3-й лист		
	I	II	I/II, %	I	II	I/II, %	I	II	I/II, %
Хлорофилл суммарно	0,257	0,199	129	0,242	0,143	169	0,011	0,005	220
Хлорофилл a	0,195	0,151	129	0,184	0,114	161	0,008	0,004	200
Хлорофилл b	0,062	0,048	129	0,058	0,029	200	0,003	0,001	300

Примечание. Средняя (из 6) площадь листьев (в см²) у растений разных вариантов была: 1-й лист: I 8,4, II 7,05; 2-й лист: I 11,7, II 7,7; 3-й лист: I 1,7; II 1,2.

лодые листья (3-й и 2-й) имели гораздо меньшие количества хлорофилла вообще и хлорофилла b в особенности, по сравнению с растениями, выращенными при 18—20°. Следовательно, различия в содержании хлорофилла у растений разных вариантов, на которые мы указывали, рассматривая данные табл. 3, определяются прежде всего разным содержанием хлорофилла во 2-м и 3-м листьях. Что касается первого листа снизу, то хотя разница в содержании хлорофилла у растений разных вариантов имеется, однако она гораздо меньше, чем у верхних двух листьев. Качественный состав зеленых пигментов в разных листьях также существенно изменен.

Полученные и приведенные нами данные дают основание делать вывод о глубоком влиянии корней на формирование фотосинтетического аппарата растений кукурузы. Пониженные температуры в зоне корней, обуславливая различия в их физиологическом состоянии и условиях деятельности, тем самым задерживают синтез хлорофилла, особенно у молодых, только формирующихся листьев. Возможно, что это является одной из причин медленного роста растений кукурузы в условиях низких температур почвы.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
13 V 1957

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] Б. А. Рубин, В. Ф. Германова, ДАН, **107**, № 5 (1956). [2] В. Ф. Германова, Влияние корневых систем на фотосинтетический аппарат растений, М., 1956. [3] И. В. Мичурин, Соч., 1948. [4] И. И. Колосов, С. Ф. Ухина, Физиол. раст. **1**, № 1 (1954). [5] А. Л. Курсанов, О. Ф. Туева, А. Г. Верещагин, Физиол. раст., **1**, № 1 (1954). [6] Д. А. Сабинин, 9-е Тимирязевское чтение, Изд. АН СССР 1949. [7] Б. А. Рубин, Н. Г. Потапов, В. Ф. Германова, ДАН, **88**, № 6 (1953). [8] Н. Г. Потапов, Д. Фейер, Вестн. МГУ, № 12 (1955). [9] Н. Г. Потапов, Э. Чех, Acta botanica, Будапешт, **11**, № 1—2 (1955). [10] Н. Г. Потапов, М. Молнар-Керестеш, Acta botanica, Будапешт, № 1—2, 11(1955). [11] И. И. Туманов, Р. Л. Винокур, Физиол. раст., **1**, № 1 (1954). [12] J. W. Ketcheson, nanad. J. Soil. Sci., **37**, № 1 (1957). [13] J. G. Dickson, J. R. Holbert, J. Am. Soc. Agron., **18** (1926). [14] Физиологические условия почвы и растение, под ред. Б. Шоу. [15] C. L. Comur, F. P. Zscheil, Plant Physol., № 17 (1942).